

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

#### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + Make non-commercial use of the files We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + Maintain attribution The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + Keep it legal Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

#### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/







•				
·				
	•			
•				
•				
•		·		
•				
·				
			•	•
•				

		•		
	•			
				•
			•	
. •				

				•		
			•			
				•		•
					•	
,						
	• .					
					,	
•		-	-			-
		•				

### ARCHIVES NEERLANDAISES

DES

### SCIENCES

# EXACTES ET NATURELLES

PUBLIEÉS PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

### E. H. VON BAUMHAUER

Secrétaire de la Société.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. D. Bierens de Haan, G. A. J. A. Oudemans, W. Koster, C. H. D. Buijs Ballot et S. C. Suellen van Vellenhoven.

TOME SEPTIÈME.

LA HAYE,
MARTINUS NIJHOFF,
1872.



# TABLE DES MATIÈRES.

Programme de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem		
pour l'année 1872 Pag	;. I-	- <b>VII</b>
E. GERLAND, L'action de la lumière sur la chlorophylle	Pag	z. 1.
A. Rutgers, Sur les différentielles à indiges quelconques	"	<b>27</b> .
H. Vogelsang, Sur les cristallites. Études cristallogénétiques	N	38.
W. C. H. STABING, Systèmes agronomiques de la Néerlande	•	<b>9</b> 0.
F. W. KRECKE, Sur l'influence que la température exerce sur le		
pouvoir rotatoire de l'acide tartrique et des tartrates	"	97
J. Bosscha Jr., Les déterminations des températures dans les expé-		
riences de M. Regnault sur les forces élastiques de la vapeur d'eau.	//	117.
J. P. VAN WICKEVOORT CROMMELIN, Notes sur quelques canards		
observés en Hollande	"	130.
J. DE JONG, De l'équation intégrante	"	140.
E. H. von Baumhauer, Sur la météorite de Knyahinya dans le		
comitat d'Unghvär	•	146.
E. H. von Baumhauer, Sur la météorite de l'Aigle	•	154.
A. W. M. van Hasselt, Sur les poisons à flèche africains	″	161.
J. Versluys, Démonstration nouvelle de la propriété associative		
de la multiplication des quaternions	JI	177.
Dr. Oudemans, Rapport général sur les observations de l'éclipse		
totale du 12 Décembre 1871, dressé d'après les rapports partiels		
des différents observateurs, à l'île de Java, par l'Ingenieur en		
chef du Service Géographique des Indes-Orientales	<b>#</b>	183.
P. Harting, Sur la production artificielle de quelques-unes des		•
principales formations calcaires organiques	″	186.
F. C. Donders, Le chimisme de la respiration, considéré comme		
phénomène de dissociation	"	193.
F. W. Krecke, La mannite et la nitromannite considérés dans leur		
action sur la lumière polarisée	<i>N</i>	202.

C. A. J. A. OUDEMANS, Sur une espèce spéciale de tubes existant		
dans le tronc du sureau (Sambucus nigra L.) et pris jusqu'ici pour		
un champignon (Rhizomorpha parallela Roberge) P	ag.	209.
P. J. VAN KERCKHOFF, Sur la combution lente		230.
A. P. N. FRANCHIMONT et TH. ZINCKE, Sur l'alcool hexylique		
primaire (normal) contenu dans l'essence d'Heracleum giganteum.	"	239.
F. C. Donders, La projection des phénomènes visuels suivant les		
lignes de direction	,	254.
D. BIERENS DE HAAN, La méthode d'Euler pour l'intégration de		
quelques équations différentielles linéaires, démontrée à l'aide de		
l'équation intégrante	M	273.
P. HARTING, Le physomètre, nouvel instrument pour la détermina-		
tion de volumes variables d'air ou d'autres corps, surtout de la		
vessie natatoire des poissons		289.
F. C. Donders, De l'action du courant constant sur le nerf vegue.		328.
	"	<i>.</i>
G. F. W. Baehr, Sur les racines des équations $\int_0^{\pi} \cos(x \cos \omega) d\omega = 0$ et		
$\int_0^\pi \cos (x \cos \omega) \sin^2 \omega d^m = 0 \dots$	,	351.
A. P. N. FRANCHIMONT et TH. ZINCKE, Sur l'acide nonylique		
(probablement) normal	"	<b>359</b> .
P. BLEEKER, Sur le genre moronopsis Gill (paradules Blkr.) et ses		
espèces indo-archipélagiques	"	<b>373</b> .
A. J. VAN ROSSUM. Sur le liquide des larves de cimbex	<b>"</b>	381.
H. Vogelsang, Sur les cristallites. Etudes cristallogénétiques	pp.	<b>385</b> .
A. W. M. VAN HASSELT, Sur l'eresus annulatus Hahn	<i>II</i>	443.
T. ZAAIJER. Observations anatomiques	"	449.
A. W. M. VAN HASSELT, Observation de la copulation chez l'une		
des plus petites espèces d'araignées (Micryphantes s. Erigone		
rurestris C. Koch)	"	<b>460</b> .
A. P. N. FRANCHIMONT. Sur l'acide hentvlique normal		466

|I|

# ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

## Sciences exactes et naturelles.

## L'ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LA CHLOROPHYLLE,



Depuis qu'on a reconnu la signification de la cellule chlorophyllifère pour la vie des plantes, et qu'on a constaté que la formation des corps chlorophylliens, — particules de protoplasma qui se séparent du reste de la masse protoplasmatique et se colorent en vert, — est nécessaire à la formation de la fécule, laquelle à son tour est une condition fondamentale de la vie végétale, depuis lors l'attention a été spécialement dirigée sur cette matière colorante, à laquelle, dans la suite de ce Mémoire, je réserverai exclusivement le nom de chlorophylle 1), pour la distinguer des corps chlorophylliens de la cellule, qui renferment en outre du protoplasma et ordinairement de la fécule. Si la vie de chaque plante et celle de la nature organique en général est liée au protoplasma, d'un autre côté la possibilité du développement normal de la plante paraît dépendre de la présence de la chlorophylle, comme le montrent sa diffusion universelle dans le règne végétal, quelques plantes parasites exceptées, et l'importance du rôle qu'elle joue dans les phénomènes d'assimilation : la décomposition de l'acide carbonique, le dégagement de l'oxygène et le

<sup>1)</sup> Voy. Sachs, Lehrb. d. Botanik, 20 éd., 1870, p. 45.
ARCHIVES NÉERLANDAISES, T. VII.

dépôt de la fécule dans les corps chlorophylliens n'ayant plus lieu en l'absence de la matière colorante. Or la formation de la chlorophylle et l'exercice de ses fonctions ne sont possibles que sous l'influence de la lumière, — raison pour laquelle la plupart des plantes s'étiolent dans l'obscurité, — de sorte que les botanistes se sont efforcés de découvrir les conditions auxquelles cette influence est soumise. Extraite des végétaux, la chlorophylle présente, dans les phénomènes compliqués de son absorption de la lumière et dans sa fluorescence rouge presque monochromatique, des propriétés si singulières, qu'elle a aussi attiré depuis longtemps l'attention des physiciens. Mais, si ces propriétés ont été étudiées avec beaucoup de soin, on ne s'est jusqu'ici que fort peu occupé des modifications que la chlorophylle elle-même éprouve par l'action de la lumière, bien qu'elles soient ordinairement très apparentes. Ce côté de la question offre pourtant une importance majeure pour la connaissance de ce qui se passe dans le végétal vivant; j'ai donc cru devoir entreprendre quelques recherches à ce sujet, et ce sont les résultats de ces recherches dont je vais rendre compte.

I.

Lorsqu'une solution de chlorophylle est exposée à la lumière, sa superbe couleur verte change, plus rapidement aux rayons du soleil, plus lentement à la lumière beaucoup moins intense du jour. Ce fait, depuis longtemps connu, avait conduit M. Stokes, lors de son célébre travail sur la fluorescence, à chercher un moyen d'obtenir la chlorophylle modifiée à un état fixe, se prêtant à l'étude exacte, et il crut l'avoir trouvé dans l'observation accidentelle que de la chlorophylle précipitée d'une solution alcoolique, puis redissoute dans l'éther, n'éprouvait plus d'altération ultérieure à la lumière du jour 1). La solution ainsi obtenue est d'un vert plus brunâtre; elle montre la bande obscure III 2) affaiblie et

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen, tome supplém. IV, p. 218.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Hagenbach, dans Poggendorff's Annalen, t. CXLI, p. 266; voy. aussi: Gerland et Rauwenhoff, Archives néerland., VI, p. 102.

déplacée vers l'extrémité la plus réfrangible du spectre, et plus loin une bande claire dans le bleu, entre les lignes b et F de Fraunhofer, de sorte que, au lieu des quatre bandes du spectre d'absorption de la chlorophylle fraîche, celui de la chlorophylle modifiée en présente cinq, lorsque l'épaisseur ou la concentration du liquide absorbant atteint une valeur déterminée. Tout en remarquant 1) que la solution de la chlorophylle ainsi modifiée se comporte autrement à la lumière solaire que celle de la chlorophylle fraîche, on a cru, depuis les recherches de M. Stokes, que l'altération due à l'action de la lumière était la même pour toute espèce de chlorophylle. Dans les travaux de physique on a généralement adopté la dénomination de chlorophylle modifiée, proposée par M. Stokes, tandis que les botanistes parlent ordinairement de chlorophylle décolorée.

Voulant rechercher jusqu'à quel point l'existence de cette modification doit être admise, j'ai pris différentes solutions de chlorophylle et, après avoir dessiné leur spectre d'absorption sur papier quadrillé, de la manière qui a été indiquée dans un travail antérieur, exécuté de concert avec M. Rauwenhoff 2), je les ai exposées à l'insolation, puis étudiées de nouveau sous le rapport de leur spectre d'absorption, à des intervalles plus ou moins longs. L'instrument dont je me suis servi était un spectroscope de Desaga, appartenant à l'Ecole moyenne de Leyde, et que M. le Dr. de Loos avait bien voulu mettre à ma disposition. Pendant toute la durée des expériences, chaque solution restait dans la même éprouvette, bien fermée au moyen d'un bouchon de liége. Aucune évaporation appréciable n'étant ainsi à craindre, les résultats obtenus pouvaient être comparés directement. L'examen a porté sur de la chlorophylle fraîchement préparée, en solution alcoolique, en solution éthérée et à l'état solide, sur de la chlorophylle qui avait été exposée quelque temps à la lumière peu intense du jour, sur la chlorophylle modifiée obtenue par le procédé de M. Stokes, sur la phylloxanthine de M. Fremy 3),

<sup>1)</sup> Askenasy, Botanische Zeitung, XXV, p. 228.

<sup>2)</sup> Arch. néerl., VI, p. 100.

<sup>\*)</sup> Comptes rendus, 1860. — Annales des sc. nat., Botanique, 1860.

résultat de l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution de chlorophylle dans l'éther, enfin sur la substance verte préparée d'après la méthode de M. Filhol 1).

1°. Solution alcoolique de chlorophylle fraîche. Elle avait été préparée en faisant bouillir dans l'eau des feuilles d'Urtica dioica et les traitant ensuite par l'alcool. La solution obtenue, d'un vert magnifique, montrait très nettement la bande III du spectre d'absorption de la chlorophylle fraîche; cette bande était mieux accusée que la bande IV, qui paraissait très terne. A la lumière solaire le liquide changeait rapidement de couleur, même en couches épaisses. Au bout de 5 minutes le changement était déjà appréciable. Au bout de 10 minutes la solution était olive, au bout de ¼ d'heure brune, et au bout d'une heure environ elle était devenue jaune clair et ne montrait plus aucune trace de fluorescence. Pendant que ces changements s'effectuaient, les bandes obscures perdirent de leur netteté, devinrent plus claires et enfin disparurent dans l'ordre de leur intensité, de sorte que la bande I persista le plus longtemps. Après qu'elle se fut effacée à son tour, la solution, exposée pendant 8 jours à la lumière solaire, devint, en couches minces, presque incolore; en couches épaisses, elle restait d'un jaune brunâtre. La longueur de son spectre d'absorption concordait alors exactement avec celle du spectre de la matière jaune préparée d'après la méthode de M. Filhol, la solution de cette matière étant prise en couche également épaisse et d'une coloration également intense. Les phénomènes étaient les mêmes lorsque la solution de chlorophylle était exposée à la lumière diffuse d'un ciel clair; seulement, tout marchait alors plus lentement. Conformément à l'usage, j'appellerai la solution obtenue comme il vient d'être dit, décolorée, en réservant le nom de modifiée à celle qui a été ainsi désignée par M. Stokes et qui est caractérisée par la cinquième bande dans le vert. La solution qui venait d'être décolorée avait une réaction neutre; après avoir subi l'action du soleil pendant plusieurs semaines, elle était faiblement acide.

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et de phys., 4e sér., t. XIV.

En faisant macérer dans l'alcool froid des feuilles d'Urtica dioica exprimées plusieurs fois dans l'eau froide, j'obtins une solution qui était d'un vert plus foncé que la première. Elle se décolora comme celle-ci, mais après être devenue d'abord d'un brun beaucoup plus foncé et en conservant aussi une teinte plus brunâtre. Une autre solution, obtenue en traitant par l'alcool bouillant des feuilles de Sambucus nigra bouillies une seule fois dans l'eau, se comporta de la même manière; elle était, dès l'origine, d'un vert plus olivâtre, mais présentait le spectre de la chlorophylle fraîche.

2º. Solution alcoolique de chlorophylle à demi modifiée. Une solution préparée en décembre 1870 avec les feuilles du Brassica oleracea, et qui depuis lors était restée exposée à la lumière peu intense du jour (depuis le commencement de février, au fond d'une armoire à portes vitrées), donna un spectre d'absorption intermédiaire entre celui de la chlorophylle fraîche et celui de la chlorophylle modifiée: La bande III était très faible et avait pris la position qu'elle occupe dans la chlorophylle modifiée. Mais il n'y avait qu'une simple indication de la bande V, la ligne bleue de la chlorophylle modifiée, entre b et F, étant à peine visible. La couleur de la solution était le vert brunâtre. Cette chlorophylle méritait donc le nom de demi-modifiée. Soumise à l'insolation, la dissolution se décolora comme celle de la chlorophylle fraîche, quoique beaucoup plus lentement. Au bout de quelques heures, la bande III avait cessé d'être visible; par contre, la ligne claire dans le bleu était devenue plus distincte. Après être restée exposée pendant 8 heures aux rayons du soleil brillant dans un ciel pur, pendant 14 heures aux rayons obscurcis passagèrement par des nuages, et pendant plusieurs jours à la pleine lumière diffuse du ciel, la solution avait une couleur plus claire qu'auparavant, brune avec une nuance de vert. Le spectre montrait encore toutes les bandes obscures, mais avec une intensité beaucoup plus faible; son extrémité s'était aussi portée vers le violet. L'action de la lumière fut alors continuée; après 8 heures de rayonnement solaire continu, 6 heures de rayonnement interrompu de temps en temps par des nuages passant devant le soleil, et plusieurs jours d'exposition à la lumière d'un ciel tantôt serein et tantôt nuageux, on voyait encore une trace de la bande I, et la couleur de la solution était celle de la chlorophylle décolorée, avec une faible nuance de vert. Une nouvelle insolation énergique, d'une durée totale de 16 heures, ayant été appliquée, les indices de la bande I ne se distinguaient plus qu'en opérant sur des couches épaisses, mais la solution avait encore une teinte tant soit peu plus verdâtre que la solution fraîche décolorée. Finalement, l'action solaire répétée fit entièrement disparaître la bande I, et il ne resta plus que l'absorption de l'extrémité violette du spectre.

Des phénomènes tout semblables me furent offerts par une solution alcoolique de chlorophylle, que M. Rauwenhoff avait préparée en 1865 et qu'il eut l'obligeance de mettre à ma disposition; cette solution (différente de celle que nous avions étudiée en commun) avait été conservée dans l'obscurité et n'était pas encore complétement modifiée. Je crois que c'est aussi une de ces solutions à demi modifiées qui a fourni le spectre dessiné par M. Thudichum 1).

3º. Chlorophylle completement modifiée. Une solution éthérée de la chlorophylle modifiée (il sera question tout à l'heure de la solution éthérée de chlorophylle fraîche) se décolora avec une extrême lenteur; après 42 heures d'insolation, elle s'était suffisamment éclaircie pour qu'une couche de 15mm. d'épaisseur parût environ aussi foncée qu'une couche de 2<sup>mm</sup>,5 de la solution primitive. Dans cet état, toutes les bandes étaient encore visibles, et la première était même assez obscure. La solution, suspendue à une fenêtre tournée au sud, resta alors exposée 40 jours en pleine lumière, savoir: 11 jours, chaque fois pendant 9 heures, à la lumière brillante du soleil; 9 jours, pendant le même nombre d'heures, à la lumière obscurcie passagèrement par des nuages; les autres jours, à la lumière d'un ciel voilé. Au bout de ce temps, la solution montrait eneore des traces de la bande I et une fluorescence bien distincte. Soumise derechef à l'action de la lumière, elle finit par devenir presque incolore comme de l'eau, avec une

<sup>1)</sup> Tenth Report of the medical officer of the privy council, 1827, p. 327.

légère teinte verdâtre; dans cet état, elle ne produisait plus ni fluorescence, ni absorption.

Une solution alcoolique de la chlorophylle modifiée se comporta de la même manière, à cela près que l'action fut plus rapide.

Comme on le voit, cette action ne consiste pas en un changement de couleur, mais en une perte de couleur. Toutesois, pour que les choses se passent ainsi, il faut que dans la solution soumise à l'insolation la raie bleue entre b et F soit brillante. Or elle ne l'est pas également dans toutes les solutions modifiées, de sorte qu'on doit distinguer des degrés de modification, jusqu'à l'état intermédiaire caractérisé au numéro 2°. Moins la modification est complète, plus l'affaiblissement de la couleur est accompagné d'un changement de couleur, bien que celle-ci reste toujours plus verdâtre que dans la chlorophylle fraîche qui a subi la décoloration.

4º. Solution étherée de chlorophylle fraîche. Cette solution avait été également préparée avec les feuilles de l'Urtica dioica, d'abord bouillies dans l'eau, puis exprimées et enfin traitées par l'éther froid. Son spectre montrait, il est vrai, les mêmes bandes qui celui de la solution alcoolique; mais, à l'exception de la bande I, elles étaient plus foncées, surtout les bandes III et IV. La raie claire entre les bandes II et III offrait aussi plus d'éclat. En raison de de toutes ces petites différences, le spectre d'absorption de la solution éthérée est plus caractéristique que celui de la solution alcoolique, et mérite par conséquent la préférence pour les expériences de démonstration.

Soumise à l'insolation, la solution éthérée s'altéra beaucoup plus lentement que la solution alcoolique. Après 1 heure et ½ de rayonnement intense, sa couleur n'était encore que peu changée: elle était devenue plus foncée. Son spectre montrait alors assez distinctement, quoique d'une manière moins nette que celui de la chlorophylle complétement modifiée, la raie brillante de ce dernier; mais la bande obscure III n'était pas déplacée. Elle était toutefois devenue beaucoup plus large que dans le spectre d'absorption de la chlorophylle fraîche, de sorte qu'elle occupait à la fois la place de cette bande dans la chlorophylle fraîche et dans la chlorophylle modifiée.

Une nouvelle insolation produisit un changement plus rapide: la couleur devint de plus en plus brune, et la bande III s'éclaircit plus rapidement au côté correspondant à sa position dans la chlorophylle fraîche qu'au côté de la chlorophylle modifiée; au bout de quelque temps elle avait disparu à ce premier côté, et le spectre était transformé en celui de la chlorophylle incomplétement modifiée. A partir de ce point, la décoloration continua comme chez cette dernière; pourtant, la solution resta plus brunâtre et montra aussi pendant beaucoup plus longtemps les traces des bandes, ainsi qu'un dichroïsme manifeste. — Il suit de ce qui précède, que dans le passage de la chlorophylle fraîche à l'état de chlorophylle modifiée il ne s'agit pas, à proprement parler, d'un déplacement de la bande III; il est plus exact de dire qu'une bande s'efface, pendant qu'une autre fait son apparition.

- 5°. La chlorophylle solide, précipitée d'une dissolution éthérée ou alcoolique sur du papier, pâlit très rapidement et très complétement à la lumière solaire, plus lentement à la lumière du jour. Après avoir enlevé l'épiderme d'une feuille de Sambucus nigra, j'ai pris un peu de parenchyme, que j'ai placé sous le microscope; l'ayant ensuite exposé aux rayons du soleil, tout en le maintenant autant que possible humide, j'ai vu que les grains de chlorophylle devenaient incolores, à commencer par les bords de la préparation, où elle était le plus mince.
- 6°. Solution éthérée de la phylloxanthine de Fremy. Soumise à l'insolation, elle se comporta comme la chlorophylle complétement modifiée. D'un autre côté, de la chlorophylle fraîche en solution éthérée ayant été traitée par l'acide chlorhydrique, elle se sépara en phyllocyanine et phylloxanthine, dont la dernière, en dépit de sa couleur jaune, offrait le spectre de la chlorophylle fraîche et se comportait aussi comme elle sous le rapport de la décoloration par la lumière. D'après cela, l'opinion émise dans notre travail antérieur 1), que la phylloxanthine est de la chlorophylle modifiée, doit être élargie de cette façon: la phylloxanthine est de la chlorophylle conservant son caractère propre, modifiée

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) *l. c.*, p. 108.

quand l'acide chlorhydrique a agi sur la chlorophylle modifiée, fraîche quand il a agi sur la chlorophylle fraîche.

7º. Solution alcoolique de la substance verte obtenue par le procédé de Filhol. Au soleil, cette solution pâlit peu à peu, à la manière de celle de la chlorophylle modifiée, et, après une exposition suffisamment longue, elle finit par devenir incolore comme de l'eau et par ne plus montrer aucune trace d'absorption ni de fluorescence. Evaporée à siccité, elle laissait une matière circuse incolore, qui faisait effervescence avec l'acide sulfurique, mais non avec l'acide chlorhydrique ou nitrique. Les phénomènes étaient les mêmes, que la préparation eût été faite avec des feuilles sèches ou avec des feuilles fraîches.

De même que, lorsqu'une plante étiolée verdit, la chlorophylle tire son origine d'une matière jaune, de même aussi, lors de la décoloration, elle se transforme de nouveau en une pareille matière. D'après les expériences de M. Filhol, il est probable que ce corps jaune existe toujours dans la chlorophylle, et c'est ce qu'indique aussi l'observation de M. N. Müller 1). Mais, quant à admettre que le corps jaune serait décoloré lors de la modification de la chlorophylle, et que le spectre de la chlorophylle modifiée devrait ainsi être regardé comme identique à celui de la chlorophylle pure, c'est ce qui ne paraît guère possible en présence du fait que la chlorophylle modifiée se décolore beaucoup plus lentement que la chlorophylle fraîche. Par contre, on doit peut-être voir de la chlorophylle décolorée dans le résidu jaune que laissent les corps chlorophylliens, après que la fécule et le protoplasma ont été résorbés, lors du jaunissement automnal des feuilles.

II.

La chlorophylle décolorée et la chlorophylle modifiée n'ayant pas été convenablement distinguées jusqu'ici, il n'est guère étonnant qu'il règne de grandes contradictions entre le petit nombre

<sup>1)</sup> Pringsheim's Jahrb., VII.

de vues émises au sujet des phénomènes chimiques qui accompagnent le changement et la perte de couleur de la chlorophylle. M. Jodin 1) a trouvé qu'une dissolution alcoolique de chlorophylle se décolorait en peu de jours au soleil, avec absorption d'oxygène. En moins d'un mois, la solution soumise à la décoloration absorba 0,72 d'oxygène, le poids de la chorophylle dissoute étant pris pour unité; en même temps il se dégagea un peu d'acide carbonique. Les détails que l'auteur donne sur la manière dont ses expériences ont été exécutées, sont toutefois trop incomplets pour permettre de rien conclure au sujet de la dépendance qui pourrait exister entre l'insolation et l'absorption, entre l'absorption et la décoloration. Il est encore plus difficile de porter un jugement sur l'assertion récente et directement opposée de M. Timiriaseff 2), que la décoloration de la chlorophylle serait un phénomène de réduction; car, autant que je sache, cet observateur n'a encore publié que les résultats de ses recherches. Cette dernière opinion semblerait pourtant trouver un appui dans le fait, observé par M. Rauwenhoff et moi 3), que de la chlorophylle précipitée de sa dissolution dans l'alcool aqueux était modifiée, tandis que le liquide surnageant, dont le spectre trahissait encore la présence d'une petite quantité de chlorophylle ordinaire, avait l'odeur de l'aldéhyde. Mais, depuis lors, j'ai répété plusieurs fois cette expérience sans aucun succès; j'ai augmenté ou diminué la proportion d'eau, j'ai opéré sur la chlorophylle du Brassica oleracea et de l'Urtica dioica, dont les feuilles avaient été tantôt bouillies tantôt non bouillies dans l'eau: jamais l'odeur d'aldéhyde ne s'est plus manifestée. Il est vrai que toujours aussi la chlorophylle précipitée n'était qu'à demi modifiée, de sorte que le résultat renversait pas l'opinion susdite. négatif de l'expérience ne attacher à ces expériences une saurait reste, Du on ne grande valeur démonstrative, attendu que, d'après l'observation

<sup>)</sup> Comptes rendus, LIX, p. 859.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Botanische Zeitung, XXVII, p. 885.

<sup>\*)</sup> Arch. néerl., VI, p. 104.

de M. Warington 1), une très petite quantité d'alcool, mélangée avec une grande quantité d'eau distillée, se transforme partiellement en acide acétique quand elle reste abandonnée pendant longtemps au contact de l'air. De tout cela il n'y a donc que peu ou point de lumière à tirer au sujet de la part que l'oxygène prend à la décoloration de la chlorophylle.

Pour décider si une pareille influence existe, et, dans le cas de l'affirmative, de quelle nature elle est, j'ai fait les expériences suivantes. Deux quantités égales de la même solution fraîche furent soumises à l'insolation dans des tubes-éprouvettes de même diamètre. L'un des liquides était traversé de bas en haut par un courant modérément rapide d'air ordinaire, d'oxygène ou d'air ozonisé par son passage sur du phosphore; dans l'autre plongeait un petit tube scellé au bout, de même calibre extérieur que le tube conducteur du gaz, de sorte que l'épaisseur de la couche exposée aux rayons solaires était la même dans les deux cas. La décoloration marcha d'abord un peu plus rapidement dans l'éprouvette qui recevait un courant d'air ou d'oxygène (extrait du chlorate de potasse), mais l'autre solution ne tarda pas à regagner cette avance. Lorsqu'on faisait agir l'air ozonisé, au contraire, la décoloration régulière, qui du reste se faisait exactement comme dans l'éprouvette servant de terme de comparaison, était précédée d'une période de rembrunissement, et cela aussi bien dans une solution soumise au rayonnement d'un ciel serein que dans une solution éthérée; dans cette dernière, le même effet se produisait déjà sous l'influence d'un courant d'air ordinaire. Pendant la décoloration, les deux solutions se comportaient de la même manière; mais le moment où la solution devenue brune commençait à pâlir arrivait un peu plus tôt lorsqu'on employait l'air ozonisé.

Le fait, que la décoloration marchait d'abord un peu plus vite dans l'éprouvette traversée par les bulles de gaz, se laisse expliquer

<sup>1)</sup> Philosophical Magazine, 1845, XXVI, p. 574. Cette observation, communiquée à l'occasion d'autres recherches, n'est venue que tout récemment à ma connaissance.

par la circonstance que l'épaisseur de la couche soumise à l'insolation devenait ainsi un peu plus petite que dans l'éprouvette où aucun gaz ne s'élevait. Quant à la teinte plus foncée que la solution prenait initialement lorsqu'on la faisait traverser par un courant d'air ozonisé, elle semble devoir être attribuée à un commencement de cette altération spéciale distinguée sous le nom de modification. En effet, l'examen spectroscopique de la solution rembrunie montra un premier vestige de la ligne brillante dans le bleu, entre b et F. Cela indique, par conséquent, que la modification consiste en une oxydation.

Dans la décoloration, au contraire, l'oxydation ne joue aucun rôle. C'est ce qui a été établi de la manière suivante. Comme ni l'alcool ni l'éther n'éprouvent d'altération lorsque la chlorophylle qui y est dissoute se décolore, la chlorophylle ne peut recevoir de l'un de ces corps l'oxygène supposé nécessaire pour la décoloration; elle doit l'emprunter à l'air, action dans laquelle pourrait intervenir, il est vrai, la propriété de l'alcool de dissoudre 28 volumes d'oxygène. Pour reconnaître si la chlorophylle en voie de décoloration absorbe de l'oxygène, il suffisait donc de prendre une solution alcoolique récemment bouillie, de la mettre en contact, sur le mercure, avec de l'air ozonisé très riche en oxygène, puis de l'exposer à la simple lumière diffuse du jour, tant afin de mieux pouvoir suivre sa lente décoloration, que pour prévenir la destruction de l'ozone par la chaleur solaire. Ainsi traitée, la solution prit d'abord une couleur un peu plus foncée, en absorbant en même temps une petite quantité de gaz; mais ensuite elle se décolora, sans aucune nouvelle absorption. La répétition de l'expérience donna le même résultat.

La décoloration elle-même n'est donc accompagnée ni d'absorption ni de dégagement de gaz, et ne peut par conséquent consister qu'en une transformation des particules de la chlorophylle. Comme elle paraît toutefois être précédée d'un commencement de modification, il y avait lieu de rechercher si une oxydation préalable est la condition nécessaire de la décoloration. Voici de quelle manière je procédai. Une solution éthérée fut placée dans un petit

tube de verre dont la partie supérieure était étirée en pointe; on l'y maintint en ébullition pendant assez longtemps pour être parfaitement certain que tout l'air avait été chassé, après quoi le tube fut ferme à la lampe. On l'exposa alors aux rayons du soleil, à côté d'un autre tube contenant une solution identique à la première et bouillie pendant le même temps, mais dans lequel on laissait pénétrer fréquemment de l'air en soulevant le bouchon qui le fermait. La première solution n'éprouva aucun changement de couleur, la seconde se décolora de la manière ordinaire. La pointe du premier tube ayant alors été cassée, et la solution soumise à l'insolation au contact de l'air, la décoloration ordinaire s'y effectua. On essaya ensuite l'action de la lumière sur deux solutions alcooliques bouillies, identiques, dont l'une était isolée du contact de l'air sur le mercuré, tandis que l'autre était contenue dans un tube muni d'un bouchon de liège. Bien que la première solution fût frappée par la lumière solaire directe, la seconde seulement par la lumière d'un ciel clair, celle-là ne subit aucune décoloration, tandis que celle-ci se décolora comme d'ordinaire. Une dissolution éthérée, isolée sur le mercure, ne se décolorait pas non plus. Il suit de là que la décoloration ne peut avoir lieu qu'après une oxydation préalable, ce qui fournit le moyen de conserver aussi longtemps qu'on le veut des solutions éthérées ou alcooliques fraîches. Des solutions ainsi conservées depuis un mois, dont maints jours passés au soleil, se décolorèrent à la façon ordinaire lorsqu'on les soumit ensuite à l'insolation avec accès de l'air. On s'explique maintenant aussi sans peine la différence d'action des solutions alcoolique et éthérée. L'alcool peut déterminer l'oxydation par l'oxygène qu'il tient en dissolution, ou, s'il a été bouilli, par l'oxygène qu'il enlève à l'air; tandis que l'éther, incapable de dissoudre l'oxygène, doit en outre, en vertu de sa volatilité, rendre très difficile l'absorption de l'oxygène atmosphérique par la chlorophylle. Par suite de la lenteur de l'oxydation dans la solution éthérée, la modification, qui précède la décoloration, y sera aussi plus facilement observable. Une fois l'oxydation commencée, la décoloration procède

dans les deux solutions avec une rapidité sensiblement égale. La preuve que l'oxygène dissous dans l'alcool suffit à cette oxydation résulte de l'expérience suivante. La même solution qui, fraîchement bouillie, ne se décolorait pas, fut introduite le lendemain dans une cloche sur le mercure, après être restée la nuit dans un flacon bouché assez spacieux : elle manifesta alors la décoloration ordinaire.

D'après ce qui précède, voici l'idée qu'on peut se faire des phénomènes de modification et de décoloration de la chlorophylle. En présence de l'air et de la lumière, les molécules de la chlorophylle sont soumises à deux forces qui tendent à les altèrer, l'attraction chimique de l'oxygène et l'action perturbatrice des vibrations lumineuses de l'éther. Mais, pour que l'altération chimique de la chlorophylle se réalise, le concours de ces deux forces est nécessaire. Dans l'obscurité, ou à l'abri du contact de l'oxygène, aucun changement ne se manifeste. Lorsqu'une dissolution de chlorophylle est exposée à l'air et à la lumière, l'oxygène entre d'abord en combinaison avec la chlorophylle, qui commence à devenir de la chlorophylle modifiée. Si la lumière est suffisamment intense; elle interrompt cette action, qui fait place à la décoloration de la chlorophylle. Si l'intensité de la lumière est faible, l'oxydation suit son cours et la chlorophylle achève sa transformation en chlorophylle modifiée. Si l'oxygène n'est pas en quantité suffisante, comme cela peut arriver pour une solution conservée dans un petit flacon bien bouché, la modification ne deviendra pas complète; c'est ce qui a probablement été le cas pour la solution préparée en 1865.

#### III.

Comme les bandes du spectre de la chlorophylle s'effacent aussi bien lorsqu'elle éprouve la décoloration proprement dite que lorsqu'elle pâlit simplement, on ne saurait admettre avec M. Pfeffer 1), qui partait de la supposition contraire, que les rayons absorbés par la solution se transforment en chaleur. Il est plus probable

<sup>&#</sup>x27;) Arbeiten des botanischen Institutes zu Würzburg, herausg. v. Sachs, Heft I, p. 50.

qu'ils exécutent un travail chimique, et que cette action appartient exclusivement aux rayons absorbés en proportion un peu considérable. C'est ce qu'il s'agissait maintenant de vérisier par l'expérience.

Exposée, dans des tubes de verre mince de 6mm. de diamètre intérieur, à l'action du rouge, du jaune, du vert, du bleu ou du violet d'un spectre objectif formé de la manière ordinaire, une solution alcoolique de chlorophylle ne se décolora pas. Pour produire cet effet, les rayons actifs doivent donc posséder plus d'intensité lumineuse (énergie mécanique) que pour noircir les sels d'argent. Comme on pouvait s'y attendre d'après cela, on n'obtint pas non plus de résultat en essayant de photographier le spectre sur du papier imprégné de chlorophylle. Il fallait donc recourir à la lumière filtrée à travers des solutions colorées; en employant un certain nombre de ces solutions, choisies de manière à laisser passer autant que possible des rayons différents, en quantité suffisante, on pouvait espérer arriver à la détermination des rayons actifs.

M. Sachs a observé qu'une solution de chlorophylle, exposée à la lumière qui a filtré à travers une autre solution de même nature, ne commence à se décolorer que lorsque l'action a déjà fait des progrès assez marqués dans la première solution. L'idée se présentait donc tout naturellement de répéter l'expérience de M. Sachs, et d'examiner le spectre de la solution antérieure aussitôt que la solution postérieure montrerait les premiers indices de décoloration. La seule condition à remplir, c'etait que la lumière solaire traversât la même couche sous un angle constant, et qu'après son passage elle pût être étudiée au spectroscope sans réflexion préalable. Pour cela, voici comment je procédai.

Un vase cylindrique en fer-blanc, fermé aux deux côtés par des glaces planes parallèles, qui laissaient entre elles un espace de 2<sup>cm</sup>,5, présentait d'un côté un rebord saillant, faisant un peu ressort, et où s'adaptait exactement un cylindre plat de bois. Dans ce cylindre était creusée une cavité, qui admettait un petit tube de verre. Lorsque, le vase cylindrique étant rempli de

solution fraîche et bien bouché, on adaptait au rebord en fer-blanc le cylindre de bois muni de son tube, celui-ci ne pouvait recevoir d'autre lumière que celle qui avait traversé la solution. La partie du cylindre qui dépassait le rebord était saisie par les mâchoires d'un support, et, au moyen d'une disposition analogue à celle du pyrhéliomètre de Pouillet, l'appareil était toujours maintenu dans une position normale aux rayons solaires. Le spectroscope se trouvait aussi dirigé vers le soleil, et le vase cylindrique pouvait, à chaque instant, être amené devant lui. Le liquide contenu dans ce vase avait une concentration telle, qu'en regardant à travers on pouvait distinguer tous les objets, et que l'œil était aussi capable de supporter l'éclat du soleil à sa plus grande hauteur, bien que l'astre parût très éblouissant et à contour peu net.

Avant que la décoloration, qui d'ailleurs présentait les caractères ordinaires, commençât, le spectre d'absorption de la solution montrait la bande I assez large et toute noire. Les bandes II et III étaient reconnaissables, mais très nébuleuses. Parmi les rayons plus réfrangibles il n'en passait que très peu de bleus, de sorte que, de ce côté, le spectre ne s'étendait pas tout à fait jusqu'à F. Un tube de verre de même diamètre que celui où se trouvait la solution d'épreuve, et rempli du même liquide, était tenu dans l'obscurité, et au cours de l'expérience les contenus des deux tubes étaient fréquemment comparés l'un à l'autre. Lorsque le début de la décoloration se manifesta, par une nuance jaune bien prononcée, le spectre d'absorption du liquide soumis à l'insolation dans le grand vase fut de nouveau observé et dessiné. On trouva qu'à ce moment la bande I commençait à devenir nébuleuse, et que le bleu se montrait jusqu'à une très petite distance en deçà de la ligne G (l'extrémité rouge du spectre étant prise pour origine); le spectre se terminait donc environ aux rayons qui agissent sur l'iodure d'argent (les rayons dits chimiques). A partir de ce moment, la décoloration fit des progrès de plus en plus rapides. Comme la lumière de la réfrangibilité des bandes obscures II, III, IV et V avait frappé la solution d'épreuve, la

décoloration ne peut être due qu'aux rayons de la réfrangibilité de la bande I et aux rayons dits chimiques, c'est-à-dire à ceux que la solution de chlorophylle absorbe le plus complétement, à moins que les rayons calorifiques obscurs ne possèdent ce pouvoir, ce qui n'est guère probable.

Avant de pousser plus loin l'examen des rayons qui opérent la décoloration, je cherchai, par une seconde expérience, à contrôler l'inactivité des rayons jaunes, si efficaces dans la formation de la chlorophylle, et des rayons rouges de la plus faible réfrangibilité. Comme liquide absorbant, destiné à tamiser la lumière avant qu'elle ne tombât sur la liqueur d'épreuve, une solution éthérée très concentrée de chlorophylle modifiée se recommandait ici spécialement. La solution étant placée dans un verre cylindrique, on y introduisit, à travers un bouchon qui fermait exactement, un tube-éprouvette contenant la liqueur d'épreuve, de sorte que celle-ci ne pouvait être atteinte que par la lumière qui avait traversé la solution extérieure. L'appareil resta exposé pendant plusieurs jours à l'action des rayons solaires, sans que la liqueur d'épreuve manifestât une trace de décoloration. On examina alors au spectroscope, après réflexion sur un miroir de verre, la lumière solaire qui traversait la solution extérieure, en prenant celle-ci sous une épaisseur à peu près égale à celle que les rayons avaient à parcourir quand le soleil occupait une hauteur moyenne. Le résultat fut, que le liquide livrait passage aux rayons rouges et jaunes situés de part et d'autre de la bande I, qui était passablement large et complétement noire, et en outre à très peu de rayons verts. Si l'éclairage avait été plus énergique, les rayons verts auraient été transmis en plus grand nombre, et les rayons rouges et jaunes avec plus d'intensité. Toutefois, l'intensité lumineuse de ces derniers était assez grande pour qu'on puisse regarder cette expérience comme confirmant le résultat de la précédente, savoir, que les rayons situés aux deux côtés de la bande I ne déterminent pas la décoloration.

La manière dont les solutions éthérées et alcooliques se comportent dans ces expériences ne donne pas lieu de présumer que Archives Néerlandaises, T. VII. les rayons calorifiques obscurs puissent prendre part à la décoloration de la chlorophylle. Néanmoins, ce point m'a paru mériter d'être établi directement. A cet effet, une liqueur d'épreuve fut placée derrière une couche d'eau distillée épaisse de 130mm, qui recevait, sous un angle d'environ 80°, la lumière du soleil voisin du méridien. La décoloration s'effectua dans cette liqueur aussi rapidement que dans une autre, toute semblable, qui avait subi concurremment l'action directe des rayons solaires, bien que cette dernière fût devenue toute chaude, tandis que la première était restée froide. On peut conclure de là, vu la faiblesse du pouvoir transmissif de l'eau pour les rayons de chaleur obscure, que ces rayons n'interviennent pas dans la décoloration de la chlorophylle.

Pour reconnaître maintenant si la lumière rouge de la bande I et la lumière bleue et violette de G à H opèrent toutes les deux la décoloration, ou si l'une d'elles seulement produit cet effet, je soumis à l'insolation des échantillons de chlorophylle fraîche placés derrière du verre rouge coloré par l'oxyde de cuivre et derrière une solution bleue de sulfate de cuivre ammoniacal. Le verre rouge, employé sous triple épaisseur, ne laissait passer que de la lumière d'une réfrangibilité comprise entre celle de la raie a et celle du milieu de C à D, c'est-à-dire principalement de la lumière de la réfrangibilité de la bande I; la solution de sulfate de cuivre ammoniacal, avec l'épaisseur et la concentration employées, ne transmettait que de la lumière dont la refrangibilité correspondait à celle des rayons compris entre F et  $G \not\searrow H$ . La chlorophylle mise en expérience derrière chacune de ces substances se décolora de la même manière, mais seulement avec lenteur, à cause du peu d'intensité de la lumière transmise. Le même résultat fut obtenu en faisant tomber la lumière, à travers trois épaisseurs de verre rouge, de verre vert ou de verre bleu, sur du papier teint avec de la chlorophylle; chacun de ces verres laissait distinguer à peu près également bien les objets vus par transmission; le verre rouge laissait passer les rayons indiqués ci-dessus, le verre vert ne donnait passage qu'à de la

lumière verte et à un peu de lumière jaune et bleue, le verre bleu ne transmettait que la lumière bleue et violette et le rouge extrême situé en deçà de la bande I. Derrière le premier et le troisième de ces verres le papier était entièrement décoloré au bout de quelque temps; il ne l'était pas du tout derrière le deuxième.

Vu la longue durée qu'il fallait laisser à l'insolation, on ne pouvait songer dans ces expériences à déterminer l'intensité lumineuse réelle des rayons qui atteignaient la solution d'épreuve. Mais aussi, cela ne paraissait pas nécessaire. Ce qui vient d'être dit montre avec évidence que la lumière violette et la lumière rouge de la réfrangibilité de la bande I, lorsqu'elles ont une intensité suffisante, produisent la décoloration; et d'un autre côté, la première des expériences décrites dans la section III met hors de doute que les rayons intermédiaires ne possèdent pas ce pouvoir. En effet, comme pendant la décoloration la bande I devenait plus étroite et que le spectre d'absorption s'allongeait de plus en plus vers l'extrémité violette, les rayons aux deux côtés de la bande I devaient avoir, lorsque commençait la décoloration de la liqueur d'épreuve, une intensité lumineuse plus grande que les rayons correspondant à cette bande, et il devait en être de même des rayons moins réfrangibles voisins de ceux qui apparaissaient juste au moment de cette décoloration. Les rayons n'ayant pu agir qu'après avoir acquis une certaine intensité, on doit seulement admettre que la limite des rayons efficaces se trouve un peu plus loin, vers la partie éclairée du spectre, que ne semblerait l'indiquer la limite de l'ombre et de la lumière au moment de la décoloration.

D'après cela, nous sommes parfaitement autorisés à étendre à la chlorophylle la proposition énoncée récemment, par M. Schultz-Sellack 1), pour les combinaisons haloïdes de l'argent; nous pouvons donc dire que la chlorophylle est décolorée par tous les rayons qu'elle absorbe sous une épaisseur de quelques millimètres. C'est un

<sup>1)</sup> Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, 1871, p. 210.

nouvel argument à invoquer contre l'usage de réserver, par excellence, le nom de rayons chimiques à ceux qui agissent sur l'iodure d'argent.

### IV.

Il reste encore un point à traiter, savoir, s'il est possible ou probable que la marche de la décoloration de la chlorophylle coincide avec celle de l'assimilation chez la plante. L'étude du spectre d'absorption des feuilles est propre à élucider cette question.

Partant de l'idée que la chlorophylle solide, et par conséquent celle des feuilles, ne montre par d'autres bandes d'absorption que la bande I, M. Hagenbach 1) et M. Lommel 2) ont dernièrement contesté la fluorescence de la chlorophylle solide. Mais les observations de M. Schönn, ainsi que celles de M. Rauwenhoff et moi, ont suffisamment établi que le spectre d'absorption de la chlorophylle solide ressemble, quant au nombre et à l'ordre des bandes, à celui de la chlorophylle dissoute. Tout récemment M. Müller 3), de Freiburg, en observant le spectre des feuilles du Cissus antarctica, du Ficus elastica, du Convallaria majalis et du Calla aethiopica, n'y a pas vu de bandes du tout, et il a cru devoir en conclure que la matière verte des feuilles et la chlorophylle ne sont pas identiques. Ce résultat, en opposition avec ce qu'ont trouvé tous les autres observateurs, m'a engagé à soumettre à un nouvel examen le spectre des feuilles susdites ainsi que celui d'un grand nombre d'autres.

La méthode de M. Müller consistait à coller un fragment de la feuille, à bord rectiligne, sur un papier mince, et à placer cet assemblage devant un spectroscope à main dirigé sur le soleil. Mais, ayant reconnu qu'en opérant ainsi, la trop grande clarté du spectre empêchait d'apprécier de petites différences d'intensité dans le spectre d'absorption, je préférai employer soit la lumière

<sup>1)</sup> Poggendorff, Annalen, CXLI, p. 271.

<sup>2)</sup> Zöller, Oekonomische Fortschritte, V, p. 74.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Poggendorff, Annalen, CXLII, p. 615.

d'un héliostat, dont l'intensité pouvait être diminuée à volonté au moyen d'une fente interposée entre le miroir et la feuille, soit la lumière d'une lampe. Voici ce que je constatai de cette manière.

A une lumière suffisamment intense, toutes les feuilles laissaient reconnaître très nettement la bande I; beaucoup d'entre elles, par exemple celles de Sambucus, Cissus, Caragana, et surtout celles de Ficus elastica, Paeonia, Rhododendron, Syringa, montraient aussi les bandes II, III et IV. Plus la feuille tenue devant le soleil présentait de grands espaces uniformément verts et à surface lisse, non interrompus par des vaisseaux transparents, plus les bandes se voyaient distinctement. Lorsque au contraire les vaisseaux étaient nombreux et gros, les bandes se fondaient ou disparaissaient, et le spectre s'allongeait aussi du côté du violet, comme on l'observait surtout avec le Calla aethiopica. Toutes les bandes obscures se trouvaient un peu déplacées vers l'extrémité rouge du spectre; la lumière rouge extrême et aussi, bien qu'à un moindre degré, la lumière jaune étaient affaiblies. Chez le Ficus elastica la bande III était beaucoup plus large que d'ordinaire, chez plusieurs autres feuilles elle était un peu plus déplacée vers le rouge, ce qui peut sans doute aussi être rapporté à un élargissement, comme dans le spectre d'absorption de la dissolution de chlorophylle; chez le Ficus, la bande s'étendait au-delà de la ligne D, et comme son autre limite n'était pas déplacée d'une quantité équivalente, le fait ne pouvait être attribué à une simple translation. A l'inverse de la lumière rouge et jaune, la lumière verte était transmise sans affaiblissement notable.

Pour rendre compte de ces particularités du spectre des feuilles, il y avait d'abord à examiner jusqu'à quel point elles peuvent dépendre de la circonstance que les feuilles constituent un milieu plus trouble que la solution de chlorophylle, car les recherches de M. Melde 1) ont montré qu'une pareille différence peut donner lieu à un déplacement des bandes d'absorption. A cet effet, j'expérimentai soit sur une solution très concentrée de chlorophylle

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen, CXXVI, p. 277.

dans l'éther, dont je laissais couler une petite quantité sur de l'eau de savon, qui ne donnait que le spectre de la lumière blanche; soit sur une solution alcoolique, dans laquelle je dissolvais du savon en quantité de plus en plus grande. Dans les deux cas, — dans le premier, en agitant le mélange et examinant les différentes couches troubles à des hauteurs différentes; dans le second, en ajoutant du savon, — je pus obtenir des spectres qui, sous le rapport de l'indécision de leurs limites et de l'élargissement des bandes, ressemblaient parfaitement à ceux des feuilles. Bien entendu, il fallait pour cela un degré déterminé de trouble, c'est-à dire une proportion convenable de savon et une concentration convenable de la liqueur. Mais, dans les spectres ainsi obtenus, les bandes obscures étaient élargies du côté le plus réfrangible, de sorte que les bandes brillantes paraissaient déplacées vers ce même côté. En outre, jamais je n'observai un affaiblissement de la lumière jaune, ni surtout de la lumière rouge extrême, aussi prononcé que dans le spectre des feuilles.

M. Melde ne dit pas expressément vers quel côté du spectre s'opérait, dans ses expériences, le déplacement des raies par le trouble du liquide. Toutefois, de ce qu'il rapporte plus loin, on peut inférer qu'il s'agissait d'un déplacement vers l'extrémité rouge. Il est possible, et ce point mériterait d'être examiné, que des agents de trouble différents se comportent sous ce rapport d'une manière différente. Ici je m'en tiendrai au cas observé, qui est le moins favorable.

L'affaiblissement de la lumière rouge et jaune dans le spectre des feuilles, et peut-être aussi le déplacement des bandes brillantes vers l'extrémité moins réfrangible, ne se laissent donc pas expliquer par la transparence plus imparfaite des feuilles. Mais M. Melde 1) a trouvé, de plus, qu'un corps doué du pouvoir absorbant dans un seul sens est parfois capable de déplacer les bandes d'absorption d'une autre substance, et cela du côté éclairé de son propre spectre d'absorption. On peut donc aussi admettre,

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen, CXXVI, p. 282, et CXXIV.

vice-versa, que là où un pareil déplacement s'observe, il existe un mélange semblable à celui dont nous venons de parler. D'après cela, en supposant que la chlorophylle des feuilles soit identique à celle contenue dans les solutions éthérées et alcooliques, on devrait regarder la première comme se trouvant mêlée à un corps qui absorbe l'extrémité violette du spectre. Ce corps est peut-être le protoplasma, dont les phénomènes de motion sont déterminés surtout par la lumière très réfrangible. Dans cette manière de voir, le déplacement des bandes ne forcerait donc pas à admettre une différence spécifique entre la chlorophylle des feuilles et celle des solutions.

Rappelons-nous maintenant que les expériences par lesquelles on a cherché à déterminer dans quelle espèce de lumière l'assimilation se fait avec le plus d'énergie, ont eu précisément pour résultat d'indiquer comme telle la lumière rouge et jaune. On serait donc tenté d'admettre une relation entre l'assimilation et l'obscurcissement que j'ai constaté dans le spectre des feuilles. Mais le résultat en question ayant été contesté dans les derniers temps, il est nécessaire d'entrer ici dans quelques détails au sujet des travaux qui s'y rapportent, en se bornant toutefois aux plus importants.

M. Draper 1) a trouvé que la décomposition de l'acide carbonique s'effectuait avec le plus d'énergie dans la lumière jaune du spectre objectif fourni par un prisme de flint-glass, résultat que lui-même, et plus tard M. Sachs 2) et M. Pfeffer 3), ont cherché à confirmer par l'observation des quantités d'acide carbonique décomposées derrière des dissolutions colorées. M. Pfeffer croit pouvoir déduire de ses expériences, qu'en portant sur un spectre linéaire des ordonnées proportionnelles aux quantités d'acide carbonique décomposées dans les couleurs correspondantes, et joignant leurs extrémités, on obtient une courbe semblable à celle qui exprime les intensités relatives de l'impression sensitive

<sup>1)</sup> Philosophical Magazine, 1843, t. XXIII, p. 161, et 1844, t. XXV, p. 169.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Botanische Zeitung, 1864, p. 363.

<sup>3)</sup> l. c., p. 45.

(intensités physiologiques). Mais l'objection qui se présente immédiatement, c'est que M. Pfeffer n'a pas employé de la lumière monochromatique, de sorte que les ordonnées de sa courbe de l'assimilation ne représentent pas l'action des rayons séparés, mais la somme de ces actions, environ depuis A jusqu'à D, depuis D jusqu'à peu de distance de E, de là jusqu'à près de F, et de ce point jusqu'en H. En procédant de cette façon, des maxima secondaires doivent rester inaperçus, et je ne puis partager l'opinion de l'auteur, qui regarde l'existence de pareils maxima comme improbable. Cette opinion est infirmée surtout, ainsi que M. Lommel 1) en a fait la remarque, par la manière dont s'est comportée la solution de chlorophylle; derrière cette solution, la diminution de la quantité d'acide carbonique décomposé a été telle, qu'il faut en mettre, d'après un calcul approximatif, 54°/, sur le compte de l'affaiblissement des rayons orangés, jaunes et verts; or c'est là un chiffre qui, eu égard à la concentration de la liqueur employée par M. Pfeffer, paraît beaucoup trop élevé. Il est très à regretter, surtout par rapport à cette solution de chlorophylle, qu'on n'ait pas examiné isolément l'énergie décomposante des rayons de la réfrangibilité de la bande I, ce qui pourrait se faire à l'aide d'un moyen indiqué ci-dessus. Autant qu'il est permis d'en juger d'après la figure sur bois insérée dans le texte de M. Pfeffer, la position de l'ordonnée proportionnelle à l'action décomposante de la lumière verte n'est pas non plus tout à fait exacte. Cette ordonnée paraît devoir coincider avec b, ce qui augmenterait encore la discordance entre la courbe d'assimilation et celle de clarté.

M. Prillieux <sup>2</sup>) et M. Baranetzky <sup>3</sup>) ont trouvé que la décomposition de l'acide carbonique se fait à peu près également bien dans la lumière qui ne contient que la moitié la moins réfrangible des couleurs spectrales et dans celle qui n'est composée que de la moitié la plus réfrangible, à condition que ces deux espèces

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) *l. c.*, p. 78.

<sup>2)</sup> Ann. des sciences naturelles, Botanique, 5e sér., t. X.

<sup>\*)</sup> Botanische Zeitung, 1871, p. 193.

de lumière, examinées par la méthode de Lambert, aient la même intensité d'action sur l'organe visuel. D'une manière générale, ces expériences confirment donc la position dans le jaune du maximum principal de l'assimilation. D'autres expériences exécutées d'après la même méthode, par M. Dehérain 1), indiquent au contraire pour la courbe d'assimilation, comparée à la courbe d'intensité visuelle, une position relative plus rapprochée de celle qui résulte des recherches de M. Pfeffer, en tenant compte de la correction signalée ci-dessus. Enfin, si l'on construit la courbe d'assimilation, aussi exactement que les données le permettent, d'après les expériences de M. Draper, on trouve une concordance encore plus parfaite avec la courbe de clarté.

La conclusion erronée que MM. Prillieux et Baranetzky ont tirée de leurs expériences, par suite d'une confusion entre la force vive de la lumière et l'intensité éclairante, prouve suffisamment l'importance de l'objection faite par M. Lommel contre l'emploi exclusif des solutions colorées, en tant qu'on voudrait en déduire des résultats relativement aux actions mécaniques de la lumière, sans aucune détermination de son intensité mécanique. Mais, tout en reconnaissant le poids de cette objection, je crois que le résultat formulé par MM. Draper, Sachs et Pfeffer n'en demeure pas moins vrai d'une manière générale; c'est du moins ce que semblent prouver les expériences d'assimilation faites par le savant américain dans le spectre objectif. Deux de ces expériences donnèrent dans la lumière rouge et orange beaucoup moins d'oxygène dégagé que dans le jaune et le vert, la troisième en donna moins dans l'orange et le jaune que dans le jaune et le vert, tandis que toutes les trois montrèrent une décomposition à peine sensible dans le rouge extrême, dans le vert, le bleu et le violet. L'intensité mécanique des rayons rouges, même dans le spectre objectif projeté par un prisme de verre, est plus grande que celle des rayons jaunes. Dans les premiers, sur lesquels en outre l'absorption s'exerce avec tant d'énergie, il aurait donc dû y avoir beaucoup plus de travail chimique exécuté, si, comme le pense M. Lommel,

<sup>1)</sup> Comptes rendus, 1869, t. LXIX, p. 929.

l'activité assimilatrice de la plante était mise en jeu le plus efficacement par les rayons que la chlorophylle absorbe avec le plus de force. Ainsi, bien que les données connues ne permettent pas encore d'assigner la forme exacte de la courbe d'assimilation, on peut regarder comme suffisamment établi que son maximum se trouve dans la lumière jaune.

Les rayons qui, en outre de ceux qu'absorbe la chlorophylle, subissent un obscurcissement dans le spectre des feuilles, sont donc ceux qui provoquent l'assimilation avec le plus d'energie. En effet, quant au rouge extrême, son obscurcissement doit probablement être mis sur le compte du défaut de transparence du milieu. Si l'on se représente l'assimilation, — et c'est l'idée la plus simple qu'on puisse s'en former, — comme une action chimique liée à une certaine matière, il faudra se figurer le spectre d'absorption de cette matière, d'après les faits connus jusqu'ici, comme présentant dans le jaune une bande obscure, et de part et d'autre un passage graduel à la lumière; la couleur de ce corps serait bleuâtre; mais du reste, vu la grande sensibilité de la matière à l'action lumineuse, cette couleur ne serait pas nécessairement très intense. L'existence d'une pareille matière rendrait compte de l'élargissement de la bande III 1), ainsi que de l'obscurcissement du rouge. La chlorophylle ne peut être cette matière, c'est là un point hors de doute; et comme les différences entre le spectre des feuilles et celui de la chlorophylle en solution se laissent expliquer par le mélange avec des éléments étrangers, éléments dont il y a surabondance dans la plante, il n'y a aucune raison d'admettre que la chlorophylle des feuilles diffère de celle des solutions éthérée ou alcoolique. La chlorophylle devra alors être regardée simplement comme le médiateur ou comme le produit de l'assimilation; la seconde de ces hypothèses a en sa faveur le fait que dans la plante vivante, sous des conditions d'ailleurs semblables, la formation de la chlorophylle atteint son maximum également dans le jaune.

<sup>1)</sup> Melde, l. c., p. 281.

LEYDE, juin 1871.

### SUR LES

## DIFFÉRENTIELLES À INDICES QUELCONQUES,

PAR

#### A. RUTGERS.

(Extrait de: Dissertatie over differentialen van gebroken orde en haar gebruik bij de afleiding van bepaalde integralen).

Soit y une fonction de x, et  $\Sigma A_m e^{mx}$  son développement en série convergente d'exponentielles; je nomme, comme M. Liouville,  $\Sigma A_m e^{mx} m^p + \chi(x)$  différentielle ou dérivée de y de l'ordre p, et je la dénote par  $\frac{d^p y}{d x^p}$ , de sorte que l'on a:

Quant au second membre de cette équation, on a déduit le premier terme en multipliant chaque terme du développement de y par la puissance p de l'exposant correspondant ou par  $m^p$ ; et cela quel que soit p, de sorte que cet indice peut être entier ou fractionnaire, positif ou négatif, réel ou complexe; le second terme ou la fonction x(x) est la fonction complémentaire, c'està-dire la quantité, qu'il faut toujours ajouter à la valeur du premier terme, pour rendre les différentielles à indices quelconques aussi générales qu'elles peuvent l'être.

M. Liouville est parvenu à déterminer la forme et la nature de la fonction x(x). (Voir le Journal de l'École Polytechnique,

T. XIII, et le Journal de Crelle, T. XI.) Il a démontré qu'on a en général

$$x(x) = C_0 + C_1 x + C_2 x^2 + \ldots + C_n x^n, \ldots$$
 (2) où  $C_0$ ,  $C_1 \ldots C_n$  désignent des constantes arbitraires, dont le nombre est indéterminé.

Dans les cas particuliers d'un p entier et positif ou négatif, l'équation (2) se réduit à

$$\chi(x) = 0, \ldots (3)$$

ou a

$$x(x) = C_0 + C_1 x + C_2 x^2 + \ldots + C_{p-1} x^{p-1} \ldots (4)$$

Pour calculer la fonction x(x), on n'a qu'à employer la méthode dont on se sert ordinairement dans le calcul intégral, quand il s'agit de déterminer le second membre de l'équation (4). Si l'on désigne par q un nombre réel et positif, et que l'on remplace p par q dans la formule (1), il viendra

$$\frac{d-qy}{dx-q} = \sum A_m e^{mx} m - q + \chi(x);$$

au lieu du premier membre de cette équation nous emploierons, dans ce qui va suivre, la notation  $\int_{-q}^{q} y \, dx^{q}$ , à laquelle nous donnerons le nom d'intégrale de y de l'ordre q.

La formule de définition (1), que nous venons de donner, conduit à une formule qui doit être regardée comme très-importante, parce que c'est en effet à l'aide de la relation qu'elle établit entre les différentielles à indices quelconques et les intégrales définies, qu'on peut parvenir d'une manière simple non-seulement à la déduction, mais aussi à l'évaluation d'un grand nombre de ces intégrales.

La formule que nous avons en vue, et que nous devons à M. Liouville, est la suivante:

$$\int_0^\infty f(x+y) y^{p-1} dy = (-1)^p f(p) \int_0^p f(x) dx^p \dots (A)$$

On la déduit de la manière la plus simple en partant de l'équation connue

$$\int_0^\infty e^{-my} y^{p-1} dy = \frac{\Gamma(p)}{m^p} \dots \dots \dots \dots (5)$$

dans laquelle il faut supposer p > 0, et  $m = q \pm ri$ , (q > 0).

Multipliant les deux membres de cette équation par  $\sum A_m e^{-mx}$ , et observant que la formule (1) donne

$$\frac{\sum A_m e^{-mx}}{(-m)^p} = \int^p \sum A_m e^{-mx} dx^p,$$

on aura

$$\int_0^\infty \sum A_m e^{-m(x+y)} y^{p-1} dy = (-1)^p I'(p) \int_0^p \sum A_m e^{-mx} dx^p;$$

d'où, en posant  $\Sigma A_m e^{-mx} = f(x)$ ,

$$\int_0^\infty f(x+y) \, y^{p-1} \, dy = (-1)^p \, \Gamma(p) \, \int_0^p f(x) \, dx^p;$$

ce qui est précisément la formule (A).

Elle donne lieu à une autre formule de même nature; en effet, si l'on remplace x par -x, et que l'on pose  $f(-x) = f_1(x)$ , il viendra

$$\int_0^\infty f_1(x-y) \, y^{p-1} \, dy = \Gamma(p) \, \int_0^p f_1(x) \, dx^p \dots \dots (B)$$

Il est aisé de voir qu'on peut établir directement cette formule, en multipliant l'égalité (5) de part et d'autre par  $\Sigma A_m e^{mx}$ , et en posant ensuite  $\Sigma A_m e^{mx} = f_1(x)$ .

Il est évident que les formules (A) et (B) supposent p > 0,  $f(\infty) = 0$  et  $f_1(\infty) = \infty$ .

Quoique la formule (B) ne manque pas d'intérêt, c'est principalement sur la première que nous nous arrêterons, en raison du parti qu'on peut en tirer ponr évaluer des intégrales définies.

Nous allons donner une idée de la marche que nous avons suivie pour parvenir à notre but.

L'emploi des formules (A) et (B) exige que l'on connaisse les dérivées de l'ordre p de plusieurs fonctions f(x) et  $f_1(x)$ ; et, en outre, que l'on sache calculer les fonctions  $\chi(x)$  qui doivent compléter ces dérivées.

Quant aux fonctions  $\chi(x)$ , la formule (A) est heureusement telle, que l'on a constamment  $\chi(x) = 0$ . Or, il sera permis de poser  $\chi(x) = 0$ , lorsque dans quelque équation

$$y = \frac{d^p f(x)}{dx^p} + \chi(x),$$

y et  $\frac{d^p f(x)}{dx^p}$  s'annulent en même temps pour une valeur particulière de x, et cela quel que soit p. Ce cas se présente toujours quand on fait usage de la formule (A), mais il n'en est pas de même à l'égard de la formule (B); au contraire, il faudra alors toujours calculer la fonction complémentaire, et ce calcul sera souvent assez embarrassant.

Remarquons encore que le développement des fonctions  $f_1(x)$  en séries d'exponentielles conduit à des calculs prolixes, et offre en beaucoup de cas des obstacles presque insurmontables; ce qui constitue la raison capitale qui nous a fait renoncer à employer la formule (B).

Nous allons faire voir maintenant comment on peut parvenir aux développements exponentiels des fonctions f(x).

Si l'on fait p=1 et m=x dans l'équation (5), on obtient

$$\frac{1}{x} = \int_0^\infty e^{-xy} \, dy,$$

formule, dont le second membre est, d'après la définition fondamentale des intégrales définies, une véritable série d'exponentielles.

Il est facile de démontrer d'une manière directe la validité de cette formule. L'équation connue

$$m^p = \lim_{h \to 0} \left(\frac{e^{mh}-1}{h}\right)^p, \ldots \lim_{h \to 0} h = 0$$

nous donne, lorsqu'on suppose m de la forme p + qi, (p > 0), et qu'on applique la formule du binôme,

$$m^p = \lim_{h \to \infty} \frac{1}{h^p} \left\{ e^{mph} - (p_1) e^{m(p-1)h} + (p_2) e^{m(p-2)h} - ... \right\};$$

d'où, en changeant m en x et faisant p = -1

$$\frac{1}{x} = \lim_{n \to \infty} h \stackrel{\infty}{\underset{n}{\Sigma}} e^{-nhx} = \lim_{n \to \infty} h \stackrel{\infty}{\underset{n}{\Sigma}} e^{-nhx} = \int_{0}^{\infty} e^{-xy} dy.$$

Par l'intermédiaire de la formule (1), on trouve ensuite les équations

$$\frac{d^{p}}{dx^{p}} \frac{1}{x} = \frac{d^{p}}{dx^{p}} \int_{0}^{\infty} e^{-xy} dy,$$

$$\frac{d^{p}}{dx^{p}} \frac{1}{x} = \lim_{n \to \infty} h \sum_{0}^{\infty} e^{-nhx} (-nh)^{p} = \int_{0}^{\infty} e^{-xy} (-y) dy;$$

après avoir écrit la dernière sous la forme suivante

$$\frac{d^p}{dx^p}\frac{1}{x} = \int_0^\infty \left(\frac{d^p}{dx^p}e^{-xy}\right) dy,$$

on aura par suite:

$$\frac{d^p}{dx^p} \int_0^\infty e^{-xy} dy = \int_0^\infty \left(\frac{d^p}{dx^p} e^{-xy}\right) dy \dots (6)$$

Cette formule montre qu'il est permis d'effectuer ici la différentiation à indices quelconques par rapport à une constante sous le signe  $\int$ .

Appliquant les formules (1) et (6) à l'équation (5), il vient

$$\frac{d^{p}}{dx^{p}} \frac{1}{x^{m}} = (-1)^{p} \cdot \frac{\Gamma(m+p)}{\Gamma(m)} \frac{1}{x^{m+p}} ; \dots (7)$$

d'où, pour p = -q,

$$\int_{-q}^{q} \frac{dx^{p}}{x^{m}} = (-1)^{-q} \frac{\Gamma(m-q)}{\Gamma(m)} \frac{1}{x^{m-q}}, \ldots (m-q>0) \ldots (8)$$

Les formules (5) et (7) sont d'un grand intérêt.

La première nous apprend que les développements exponentiels des fonctions f(x) peuvent être réduits à des développements en séries convergentes ordonnées suivant les puissances croissantes de  $\frac{1}{x}$ ; la seconde donne le moyen d'en déterminer d'une manière simple les différentielles et les intégrales à indices fractionnaires.

Il est évident que le nombre de fonctions f(x), sur lesquelles

on peut exécuter le développement et par conséquent la différentiation que nous venons d'expliquer, est assez grand; mais il faut observer que la nature de la formule (A) y apporte une grande restriction, car si l'on veut que cette formule fournisse beaucoup d'intégrales, il sera nécessaire que p puisse avoir toutes les valeurs positives.

En outre, lorsqu'on emploie la méthode précédente, c'est-à-dire qu'on fait usage des équations (7) et (8), on obtient des formules dans lesquelles figurent des fonctions Gamma, et afin que celles-ci n'acquièrent pas des valeurs infinies, il faudra souvent modifier les fonctions f(x).

Après avoir déterminé les intégrales à indices quelconques de différentes fonctions f(x), soit par l'application des formules que nous avons fait connaître, soit au moyen d'autres qui peuvent s'en déduire, mais sur lesquelles nous ne saurions nous arrêter ici sans entrer dans les détails de la méthode, il ne reste plus qu'à substituer dans la formule (A) les valeurs qu'on a trouvées pour ces intégrales, et les fonctions f(x) auxquelles elles appartiennent.

Les premiers membres des formules, qui résulteront de ces substitutions, sont des intégrales définies, dans lesquelles x ne peut avoir que des valeurs positives, et où les fonctions sous le signe  $\int$  ont, en général, une forme très-compliquée, de sorte qu'il sera souvent nécessaire de changer de variable indépendante, pour parvenir au but qu'on s'est proposé d'atteindre. Au lieu de procéder comme nous venons de l'indiquer, il y aura souvent avantage à appliquer d'abord la méthode de substitution au premier membre de la formule (A), et à substituer ensuite dans les intégrales, qui résultent de cette transformation, les fonctions f(x) dont on est parvenu à déterminer les intégrales à indices fractionnaires.

Ce n'est point le lieu ici de faire connaître toutes les substitutions qui mènent au but; cependant nous ne croyons pas inutile d'éclaireir par un exemple la méthode que nous venons d'exposer d'une manière générale. En substituant dans la formule (A)  $y = x \frac{t^r - z^r}{z^r - s^r}$ , où z désigne la nouvelle variable indépendante, les limites 0 et  $\infty$  deviendront s et t, et on aura la formule

$$\int_{s}^{t} f\left\{x \frac{t^{r}-s^{r}}{z^{r}-s^{r}}\right\} \frac{(t^{r}-z^{r})^{p-1}}{(z^{r}-s^{r})^{p+1}} z^{r-1} dz = \frac{(-1)^{p} \Gamma(p)}{rx^{p} (t^{r}-s^{r})} \int_{s}^{p} f(x) dx^{p},$$

dont on peut déduire tout de suite trois autres formules, dans lesquelles les intégrales ont respectivement les limites o et s, o et 1, -1 et +1. Prenons celle que l'on obtient en faisant s=0 et t=1, et posons ensuite

$$f(x) = \frac{1}{x^{p+q} \left(1 - \frac{1}{x}\right)^m}; \text{ alors la condition } f(\infty) = 0 \text{ sera satis-}$$

faite, et il viendra

$$\int_0^1 \frac{z^{qr-1} (1-z^r)^{p-1}}{\left(1-\frac{z^r}{x}\right)^m} dz = \frac{(-1)^p \Gamma(p)}{rx^p} \int_0^p \frac{dx^p}{x^{p+q} \left(1-\frac{1}{x}\right)^m}.$$

En supposant x > 1, on a, comme l'on sait,

$$\frac{1}{\left(1-\frac{1}{x}\right)^m} = \sum_{0}^{\infty} \frac{m^{n/1}}{1^{n/1}} \frac{1}{x^n};$$

done:

$$\int_{-\infty}^{p} \frac{dx^{p}}{x^{p+q} \left(1-\frac{1}{x}\right)^{m}} = \sum_{0}^{\infty} \frac{m^{n}/_{1}}{1^{n}/_{1}} \int_{-\infty}^{p} \frac{dx^{p}}{x^{p+q+n}}.$$

Appliquant maintenant au second membre la formule (8), il vient

$$\int_{-\infty}^{p} \frac{dx_{p}}{x^{p}+q\left(1-\frac{1}{x}\right)^{m}} = (-1)^{-p} \sum_{0}^{\infty} \frac{m^{n}/_{1}}{1^{n}/_{1}} \frac{\Gamma(n+q)}{\Gamma(n+p+q)} \frac{1}{x^{n+q}};$$

d'où, à cause de l'égalité 
$$\frac{\Gamma(n+q)}{\Gamma(n+p+q)} = \frac{q^{n/1}}{(p+q)^{n/1}\Gamma(p+q)}$$

$$\int_{x^{p+q}}^{p} \frac{dx^{p}}{x^{p+q} \left(1-\frac{1}{x}\right)^{m}} = \frac{(-1)^{-p} \tau(p)}{x^{q} \Gamma(p+q)} \sum_{0}^{\infty} \frac{m^{n/1}}{1^{n/1}} \frac{q^{n/1}}{(p+q)^{n/1}} \frac{1}{x^{n}}.$$

ARCHIVES NÉERLANDAISES, T. VII.

Portons enfin cette valeur du premier membre dans une équation précédente, nous aurons la formule

$$\int_0^1 \frac{z^{qr-1} (1-z^r)^{p-1} dz}{\left(1-\frac{z^r}{x}\right)^m} = \frac{1}{r} \frac{\Gamma(p)\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)} \sum_0^{\infty} \frac{m^{n/1}}{1^{n/1}} \frac{q^{n/1}}{(p+q)^{n/1}} \frac{1}{x^n},$$

qui subsistera tant que l'on a p > 0, q > 0 et x > 1. Le second membre de cette formule renfermant une série infinie, qui, en général, n'est pas sommable, il est évident qu'on n'en peut faire usage, quand il s'agit d'évaluer toutes les intégrales définies comprises dans le premier membre.

Mais il est très-remarquable que l'on puisse déduire de la formule de définition (1) un théorème, qui montre tout de suite la voie qu'on pourra suivre ici et dans les cas semblables.

D'après la formule (1), on a

$$\frac{d^p y}{dx^p} = \sum A_m e^{mx} m^p, \quad \frac{d^q y}{dx^q} = \sum A_m e^{mx} m^q, \quad \frac{d^r y}{dx^r} = \sum A_m e^{mx} m^r;$$

puis, en faisant en même temps p = q + r,

$$\frac{dr}{dx^r}\left(\frac{d^qy}{dx^q}\right) = \frac{d^r}{dx^r} \sum A_m e^{mx} m^q = \sum A_m e^{mx} m^{q+r} = \sum A_m e^{mx} m^p,$$

$$\frac{dq}{dx^q}\left(\frac{d^ry}{dx^r}\right) = \frac{dq}{dx^q} \sum A_m e^{mx} m^r = \sum A_m e^{mx} m^{q+r} = \sum A_m e^{mx} m^p;$$

donc:

$$\frac{d^p y}{dx^p} = \frac{d^{r+q} y}{dx^{r+q}} = \frac{d^r}{dx^r} \left( \frac{d^q y}{dx^q} \right) = \frac{d^q}{dx^q} \left( \frac{d^r y}{dx^r} \right);$$

d'où, si l'on fait q = -s - a et r = a, et que l'on désigne par a un nombre entier et positif,

$$\int^{s} y \, dx^{s} = \int^{s+a} \left(\frac{d^{a} y}{dx^{a}}\right) \, dx^{s+a}, \ldots (9)$$

formule qui exprime le théorème que nous voulions établir. Elle montre qu'on obtiendra toujours les mêmes résultats, soit qu'on applique directement la formule (8), soit qu'on n'en fasse usage qu'après avoir déterminé  $\frac{d^ay}{dx^a}$ à l'aide des règles ordinaires.

L'application de la formule (9) conduit à une méthode dont on fait en analyse un fréquent usage, surtout quand les fonctions à intégrer sont de nature compliquée, et qui consiste dans la recherche de formules que l'on désigne généralement comme des formules de réduction, parce qu'elles ramènent la détermination d'une intégrale proposée à celle d'un petit nombre d'autres de même nature, mais du reste beaucoup plus simples.

Il ne sera pas inutile de montrer, par un exemple, qu'il peut effectivement y avoir avantage à employer le théorème dont nous venons de nous occuper.

Reprenons la formule (A), changeons d'abord x en z, et substituons ensuite

$$y = z \cot^2 x, f(z) = \frac{1}{z^{p+q} \left(1 - \frac{1}{z}\right)^{\frac{m}{2}}};$$

la condition  $f(\infty) = 0$  sera satisfaite, et il viendra

$$\frac{1}{z^{\frac{q}{2}}} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^{2}q - 1}{\sqrt{1 - \frac{\sin^{2}x}{z}}} \frac{x}{dx} = \frac{(-1)^{p} \Gamma(p)}{2} \int_{0}^{p} \frac{dz^{p}}{z^{p+q} \left(1 - \frac{1}{z}\right)^{\frac{m}{2}}}.$$

En appliquant maintenant la formule (9) au second membre de l'équation précédente, l'on aura

$$\int_{zp+q}^{p} \frac{dz^{p}}{(1-\frac{1}{z})^{\frac{m}{2}}} = \int_{zp+q}^{p+1} \left\{ \frac{d}{dz} \frac{1}{z^{p+q} \left(1-\frac{1}{z}\right)^{\frac{m}{2}}} \right\} dz^{p+1} =$$

$$= -\int_{zp+q+1}^{p+1} \left\{ \frac{p+q}{z^{p+q+1} \left(1-\frac{1}{z}\right)^{\frac{m}{2}}} + \frac{m}{2z^{p+q+1} \left(1-\frac{1}{z}\right)^{1+\frac{m}{2}}} \right\} dz^{p+1};$$

donc, en substituant,

$$\frac{1}{z^{q}} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^{2}q - 1x \cdot \cos^{2}p - 1x \, dx}{\sqrt{1 - \frac{\sin^{2}x}{z}}} = (-1)^{p+1} / (p) \frac{p+q}{2} \int_{\frac{p+q+1}{2}}^{\frac{p+1}{2}} \frac{dz^{p+1}}{(1 - \frac{1}{z})^{\frac{m}{2}}} + \frac{(-1)^{p+1} \Gamma(p)}{2} \frac{m}{2} \int_{\frac{p+q+1}{2}}^{\frac{p+1}{2}} \frac{dz^{p+1}}{(1 - \frac{1}{z})^{1+\frac{m}{2}}}.$$

Si l'on transforme cette formule par l'intermédiaire de l'équation précédente, il vient

$$\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^{2q-1}x \cdot \cos^{2p-1}x \, dx}{\sqrt{1 - \frac{\sin^{2}x}{z}}} = \frac{p+q}{q} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^{2q-1}x \cdot \cos^{2p+1}x \, dx}{\sqrt{1 - \frac{\sin^{2}x}{z}}} + \frac{m}{2 pz} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^{2q+1}x \cdot \cos^{2p+1}x \, dx}{\sqrt{1 - \frac{\sin^{2}x}{z}}},$$

equation qui est applicable tant que l'on a p>0, q>0 et z>1, et qui peut être mise sous la forme suivante:

$$\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^{2q+1}x \cdot \cos^{2p+1}x \, dx}{\sqrt{1 - \frac{\sin^{2}x}{z}}} = -\frac{2z(p+q)}{m} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^{2q-1}x \cdot \cos^{2p+1}x \, dx}{\sqrt{1 - \frac{\sin^{2}x}{z}}} + \frac{2pz}{m} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^{2q-1}x \cdot \cos^{2p-1}x \, dx}{\sqrt{1 - \frac{\sin^{2}x}{z}}}.$$

Au moyen des substitutions  $\frac{1}{z} = p^2$ , 2q = a et 2p = b, où a et b désignent des entiers positifs, l'on en tire la formule

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^{-a+1}x \cdot \cos^{-b+1}x \, dx}{\sqrt{1-p^2 \sin^{-2}x}} = -\frac{a+b}{mp^2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^{-a-1}x \cdot \cos^{-b+1}x \, dx}{\sqrt{1-p^2 \sin^{-2}x}} +$$

$$+\frac{b}{mp^2}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{\sin^{-1}x.\ \cos^{-1}x\ dx}{\sqrt{1-p^2\sin^{-2}x}},$$

qui est d'une très-haute importance, parce qu'elle peut servir avec beaucoup de succès à la déduction d'une série de formules de réduction, quand il s'agit de déterminer et d'évaluer les intégrales comprises dans l'intégrale définie

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^2 x \cdot \cos^3 x \, dx}{1 - p^2 \sin^2 x}.$$

Toutefois, nous ne pourrions insister davantage sur cette formule, sans sortir des limites que nous nous sommes fixées.

Il nous reste encore une remarque importante à présenter.

Dans un Mémoire de M. Liouville sur la théorie de la fonction complémentaire (Voir le Journal de Crelle, T. XI), on trouve un exemple de la manière dont il faut procéder pour calculer cette fonction. L'auteur y fait en même temps une application des différentielles à indices quelconques à la théorie des intégrales définies, qui ne diffère pas de celle que nous en avons faite pour parvenir à la formule (7). Elle est analogue à la méthode désignée dans le calcul intégral comme la variation de la constante de l'intégrale, et exige, comme celle-ci, des précautions, sans lesquelles on pourrait être conduit à des résultats défectueux.

Nous en avons quelquesois fait usage, et nous pouvons ajouter que les résultats obtenus s'accordent avec ceux auxquels on parvient par l'analyse ordinaire. Mais il n'en est pas ainsi des résultats trouvés par M. Liouville; au contraire, nous devons constater ici qu'ils ne peuvent être admis, attendu qu'il s'est glissé une faute dans le calcul des différentielles à indices quelconques des fonctions goniométriques.

### SUR LES CRISTALLITES.

# ÉTUDES CRISTALLOGÉNÉTIQUES,

PAR

### H. VOGELSANG.

Suite.

(Voir: Arch. Néerl. t. VI, p. 223).

Dans nos recherches précédentes, nous avons pour ainsi dire suivi la formation des cristaux depuis les gouttelettes sphéroidales liquides jusqu'aux microlithes, dans lesquels, en dépit de leur délimitation imparfaite, nous ne pouvons nous refuser à voir des cristaux rudimentaires. Quant à savoir si les microlithes observés présentent la forme primitive qui est propre à la substance considérée, dans les conditions données du milieu, c'est là un point qui demeure indécis. De même que la forme primitive peut être conservée dans l'accroissement successif du cristal, et rester dominante à tous les états de grandeurs, de même il est aussi possible que les plus petites aiguilles soient déjà des formes d'accroissement, dont les particules intégrantes possèdent des contours tout différents. En tout cas, et quoi qu'il en soit, l'activité moléculaire régulière n'est pas entièrement éteinte dans les microlithes par le fait de la solidification et de la prise de forme. En opérant sur le soufre, nous avons toujours vu les petites pyramides rhombiques s'aligner

et se grouper d'une manière régulière, et les laitiers cristallins donnent aussi parfois l'occasion de constater un accroissement cristallitique, soit que, comme dans le soufre, les gouttelettes sursaturées aient pris subitement l'état solide à mesure qu'elles entraient dans le groupe, soit que le groupement régulier n'ait eu lieu qu'après la solidification des microlithes individuels.

Un exemple remarquable d'une pareille cristallisation est représenté par la fig. 2, Pl. IX du T. V. Le laitier provient de la Werfener Hutte (Tyrol?); c'est un produit de haut fourneau, gris verdâtre tacheté de brun, à cassure mate, esquilleuse, offrant des parties finement radiées. Les taches donnent au laitier un aspect porphyroïde, et, bien qu'elles ne soient pas à contours réguliers, on est tenté de les regarder comme des cristaux imparfaits ou altérés, ou du moins comme les parties du laitier où la cristallisation avait fait le plus de progrès. En cela toutefois on se tromperait; à vrai dire, la masse entière du laitier est plutôt microlithique par dévitrification, et en général, exactement comme dans beaucoup de roches basaltiques, les petites aiguilles sont tellement pressées les unes contre les autres, sans aucune régularité, qu'on distingue à peine de trace d'une matière vitreuse ou demi-vitreuse intermédiaire. Elles ont aussi tout à fait la forme et la grandeur des microlithes basaltiques, et montrent quelquefois distinctement des sections transversales quadratiques. Les taches brunes proviennent de ce qu'en certains endroits il y a encore des amas globulitiques, qui, à un fort grossissement, se résolvent nettement en granules brun verdâtre; çà et là ces granules se sont aussi réunis en cristallites réguliers. Sur d'autres points, on voit des aiguilles longues et déliées groupées sous forme d'éventail; ce sont en partie des aiguilles simples, à coupe transversale quadratique, en partie des agrégats radiés de microlithes, diversement conformés et assemblés entre eux. Le figure montre un petit fragment de ces agrégats radiés, à un grossissement de 500 fois. Les rayons sont séparés par de la matière vitreuse isotrope et transparente, mais on trouve aussi entre eux quelques cristalloïdes, tout à fait analogues à ceux que nous avons décrits précédemment dans d'autres laitiers. La

forme des microlithes granuleux me paraît être une pyramide tétragonale ou un dodécaèdre tétragonal (pyramide avec prisme du second ordre); la détermination exacte est rendue très difficile par le groupement. Les petites pyramides sont ou bien disposées seulement en lignes, et alors soudées diagonalement par les arêtes terminales, exactement comme les petites pyramides du soufre sur la Pl. VI du T. V.; ou bien elles sont aussi groupées latéralement, et dans ce cas la forme de l'agrégat se rapproche plus d'un prisme.

Je ne crois pas que les rayons simples et les aiguilles courtes (non représentés dans la figure), qui s'observent dans le voisinage immédiat de ces formes et en relation directe avec elles, résultent de cristaux primitifs aussi grands, qui seraient seulement unis d'une manière plus intime; mais il est probable que, dans les formes représentées sur la figure, nous voyons, agrandis et ralentis par la résistance croissante, les mêmes effets qui, dans la formation des aiguilles simples, se sont produits en succession rapide sur des particules beaucoup plus petites et peut-être incommensurablement petites. Il n'est même pas certain que la forme primitive des aiguilles simples soit identique à celle des agrégats granuleux. Mais il est impossible d'étudier ces agrégats sans rester convaincu, que les aiguilles simples ont pris naissance par la juxtaposition de corpuscules primitifs, qui eux-mêmes avaient déjà une forme régulière, ou qui recevaient une pareille forme au moment du contact. Quant à la manière dont cette formation régulière a procédé, l'idée que nous devons nous en faire est exactement celle qui à été exposée pour les microlithes des laitiers décrits précédemment. C'est du moins ce que rendent hautement probable les cristalloïdes, qui se retrouvent ici avec la même forme radiée, semblable à celle des Diatomées. Ces cristallordes ont avec les microlithes simples un rapport analogue à celui qui existe entre les agrégats granuleux-radiés et les aiguilles simples.

Jusqu'à présent, nous avons appris à connaître presque exclusivement des cristallites trimétriques; les petites étoiles hexagonales du laitier brun (fig. 30, Pl. V du T. VI), avec les formes qui s'y rattachent, sont seules en dehors de cette série. Je crois devoir

désigner comme cristallites hexagonaux la plupart des formes d'agrégation régulières qui sont représentées dans les Pl. I, II et III. Les productions dont il s'agit ici se trouvent dans le verre à glace ou à vitre transparent, et elles doivent être bien distinguées des matières cristallines-radiées que l'on rencontre très fréquemment, dans la plupart des verreries, au fond ou sur les bords des creusets que se sont refroidis lentement. Dans le cas que nous examinons maintenant, les particules microscopiques sont disséminées dans toute la masse du verre. On ne connaît pas les conditions particalières dans lesquelles a lieu la formation d'un pareil produit semi-cristallin, qui naturellement est impropre aux usages techniques; la composition du verre et le mode de travail sont les mêmes que d'ordinaire. Il est permis de croire, toutefois, qu'une température momentanément trop élevée, suivie d'un retour progressif à une chaleur plus modérée, est la cause déterminante de ces séparations de matières cristallines.

Le verre à glace se présente quelquesois à l'état d'une matière laiteuse, d'un blanc bleuâtre, à beaux reslets opalins, sans qu'on puisse y reconnaître, même au meilleur grossissement, une hétérogénéite proprement dite. Il n'en est pas moins possible que cette modification doive être expliquée par la solidification cristallitique, ou par une abondante formation de globulites, qui, tout en ne s'isolant pas nettement de la masse homogène ambiante, occasionnent pourtant, par leur action collective, cet effet d'opalisation, attribuable à des inégalités de la densité intérieure. Dans le verres opalins riches en métaux, l'état d'agrégation est sans doute analogue.

La Pl. I est l'image microscopique donnée par une vitre ordinaire, provenant de la verrerie de la Société chimique de Stolberg, près d'Aix-la-Chapelle. A l'œil nu on ne découvre pas grand'chose de particulier dans ce verre; il est très légèrement trouble, comme pénétré d'une fine poussière farineuse. La vue d'ensemble qui occupe le milieu de la Pl. I donne une idée de la distribution et de la quantité relative des matières séparées au sein de la masse vitreuse; ces matières sont pourtant encore un peu trop rapprochées dans la

figure; en réalité les groupes individuels sont plus écartes les uns des autres. Avant de passer à l'étude détaillée des formes, j'attirerai l'attention sur un fait d'une signification plus générale. Le tableau d'ensemble montre clairement que beaucoup de cristallites doivent être regardés comme des branches ou articles détachés de productions primitivement plus grandes et plus complètes. Quelquefois les parties correspondantes ne sont pas très éloignées l'une de l'autre: quand une étoile à six branches présente une lacune, la branche manquante se voit fréquemment à peu de distance; dans les agrégats à articulation rectangulaire, les ramuscules sont souvent arrachés de l'axe principal et déplacés latéralement. Les étoiles planes sont aussi parfois traversées par un réseau de fissures, qui suivent bien en partie les directions axiales, mais s'étendent aussi irrégulièrement dans tous les sens, comme si ces tables étoilées avaient été fendillées par un refroidissement brusque ou par une pression à plat. Les petites fissures ne se prolongent pas d'une manière sensible dans la masse vitreuse ambiante.

Il est très probable que la rupture et la dislocation des cristallites ont eu lieu pendant le soufflage du manchon de verre; en tout cas, la masse devait encore se trouver dans un état de plasticité. Quant au fendillement des étoiles, il est sans doute le résultat d'un refroidissement inégal, ou de la pression à laquelle les carreaux ont été soumis lors de l'étendage.

Ces faits méritent surtout d'être pris en considération, parce qu'ils prouvent que la différenciation d'un magma de silicates, par la séparation de matières cristallitiques, ne marche pas nécessairement du même pas que la solidification générale de la masse. Les cristallites ont pris naissance à un moment où la température était assez élevée pour que les petites particules de nature similaire pussent encore se mouvoir et se grouper librement; pendant la solidification proprement dite du magma, les matières cristallitiques, bien loin de se former ou de s'accroître, ont plutôt été partiellement détruites. Cela ne veut pas dire, bien entendu, que la différenciation n'ait pas coïncidé avec un abaissement de la température; mais la chaleur et par suite l'état de fluidité et de

mobilité devaient d'abord avoir atteint un certain degré, avant qu'une lente diminution de température pût donner lieu à un groupement régulier de petites particules. Ce principe si simple, qui se rattache directement à ce que nous observons dans la cristallisation ordinaire au sein de dissolutions aqueuses, a en général été perdu de vue dans l'étude des matières silicatées. Nous aurons encore, plus tard, l'occasion de revenir sur ce sujet.

La question de l'état de développement auquel se trouvent les matières isolées dans le verre, est du reste rendue plus difficile par les actions secondaires dont nous venons de constater l'existence, attendu que la forme et la position primitives ne peuvent plus être reconnues avec certitude. Il y a à distinguer plusieurs espèces ou degrés de développement de ces cristallites du verre. En premier lieu, il faut signaler les formes d'agrégation les plus menues, éparses et semblables à un léger duvet, ou bien réunies en essaims au voisinage des groupes plus volumineux. Ce sont en général des agrégats à articulation centrale; d'un point commun divergent, dans beaucoup de directions, des branches déliées, filiformes, sans qu'on puisse le plus souvent reconnaître ancune régularité dans le nombre ou la disposition de ces branches; fréquemment on observe, avec évidence, qu'elles ne sont pas étendues en ligne droite, mais irrégulièrement courbées. A un fort grossissement, chaque branche se montre comme composée de nombreux nodules (sphérules) alignés bout à bout. Les étoiles hexagonales sont ordinairement bordées de pareilles productions, et les petites aiguilles arrondies se terminent de chaque côté en une de ces houppes. Chez ces dernières on reconnaît le plus souvent une articulation axonale, à angles droits; du reste, parmi celles qui se trouvent isolées ou dans le voisinage des étoiles, il n'est pas rare non plus de rencontrer des agrégats réguliers, sous la forme de squelettes d'axes rectangulaires. De pareilles formes sont tout à fait analogues aux plus petits des cristallites du laitier de Siegburg (Pl. VIII du T. V). Ordinairement ce sont des squelettes à trois axes qui se croisent; quelquefois aussi il ne s'est développé que trois demi-axes, mais qui sont également rectangulaires entre

eux. Aucune de ces formes ne montre une trace de double réfraction. Il n'est guère douteux qu'elles appartiennent toutes aux cristallites, et qu'elles résultent de l'assemblage de globulites élémentaires chez lesquels la force de cristallisation s'est fait sentir dans des directions rectangulaires. Les globulites individuels sont d'une petitesse qui défie toute mesure, bien que l'assemblage présente ordinairement des traces évidentes d'une structure granulaire (margaritiforme).

Au centre de ces petits cristallites on voit quelquefois un noyau plus grand, homogène, sans contours polyédriques déterminés, à réfraction simple, et dont la phase de développement correspond probablement à celle des aiguilles allongées qui se trouvent aussi empâtées dans le verre, en partie à l'état isolé, en partie réunies sous forme d'essaims, ou même régulièrement soudées entre elles. Ces aiguilles n'ont pas non plus des contours polyédriques réguliers; elles sont cylindriques, ou bien elles présentent des bords ondulés, comme si elles avaient pris naissance par confluence latérale ou linéaire de globulites. Toutefois, je n'ai pas trouvé parmi ces formes plus grandes de véritables margarites (assemblages linéaires de globulites nettement circonscrits). Les plus petites de ces aiguilles allongées ont environ 0,027 mm. de longueur et 0,005 mm. d'épaisseur; mais on peut aussi regarder les noyaux, dont nous avons tout à l'heure signalé l'existence au centre des squelettes d'axes, comme les premiers rudiments de pareilles aiguilles, et alors les dimensions de ces formes descendraient jusqu'à une petitesse extrême. Les grandes aiguilles isolées sont rarement plus grosses que les petites, mais elles atteignent une longueur de 0,1 mm.; dans un cas même, le tronc médian d'un assemblage rectangulaire mesurait 0,3 mm. Avec de pareilles dimensions, il est clair que les faits signalés peuvent être observés d'une manière très nette.

Toutes les aiguilles isolées sont complétement inactives dans l'appareil de polarisation. Parmi celles qui sont soudées à angles droits, quelques-unes montrent entre les nicols croisés une faible lueur blanchâtre, qui toutefois n'a rien de comparable à la pola-

risation chromatique de cristaux aciculaires doublement réfringents. Il est même douteux si ces traces de polarisation appartiennent aux aiguilles, ou bien à une zone mince du verre qui les enveloppe.

Ä.,

KT.

II:

**P**/L

375

II.

A

62

ŀ

(,

Į,

CC

II.

K

Ĉ

D'après leurs caractères morphologiques et physiques, les aiguilles ne sont donc pas des cristaux proprement dits, et, dans la manière de voir à laquelle nous sommes arrivés, il est à peine permis de leur appliquer le nom de microlithes. La plupart paraissent être à peu près au même état de développement que ceux des cristallites du laitier de Siegburg que nous avons appris à connaître sous le nom de longulites. Il est probable que ces aiguilles ne se sont pas non plus accrues par simple groupement linéaire d'éléments sphéroïdaux d'assez grandes dimensions, mais par accession latérale de globulites de la plus petite espèce, mode d'accroissement que nous voyons fixé aux extrémités des aiguilles. Chez quelques-unes, peut-être, — qui alors devraient être rapportées aux cristalloïdes, — il y a eu condensation moléculaire et transformation partielle; mais, en général, la résistance du magma ambiant a empêché tout degré supérieur d'évolution.

Avant de passer à l'étude spéciale du groupement des aiguilles, nous voulons considérer de plus près les étoiles hexagonales dont nous avons déjà fait mention en passant, et qui nous offrent une variété très caractéristique des cristallites.

Leur forme est rendue fidèlement dans les figures. On y distingue six branches principales, divergeant dans un même plan sous des angles de 60°, et de chacune desquelles se détachent, dans le même plan et sous le même angle, des ramuscules aciculaires, qui sont par consèquent toujours parallèles à l'une des branches principales. L'étoile entière se compose ainsi de six pennes, qui dans le cas le plus régulier ont un développement égal, et qui forment ordinairement au bord extérieur des angles rentrants et saillants. Ces angles sont inégaux; ils dépendent du rapport qui existe entre l'accroissement des branches principales et celui des rameaux latéraux. Les angles saillants se trouvent toutefois invariablement sur la direction des branches principales; celles-ci sont toujours restées en avance dans l'accroissement général. Plus les

angles rentrants intermédiaires sont voisins de 180°, plus l'ensemble se rapproche de la forme d'un hexagone régulier; mais je n'ai pas rencontré parmi ces cristallites des tables hexagonales à contour parfait. Les différentes pennes d'une seule et même étoile sont souvent développées inégalement, ce qui donne lieu à certaines modifications de forme et de ramification, sans qu'il en résulte de changement dans les angles d'accroissement fondamentaux. Chez la plupart des étoiles la ramification ne commence pas au centre, mais seulement à une certaine distance du bord extérieur, de sorte que le milieu paraît tout-à-fait homogène. Toutes ces étoiles n'exercent que la réfraction simple. Chez quelques-unes on voit, quand les nicols sont placés en croix, des filets lumineux extrêmement déliés à la limite de certaines branches principales ou secondaires, et des filets semblables apparaissent en d'autres points lorsqu'on vient à tourner ou à incliner l'objet microscopique; mais les branches elles-mêmes, et surtout le milieu non strié de l'étoile, restent complétement obscurs, en dépit de tous les changements de position de l'objet examiné. Je ne puis, d'après cela, regarder ces étoiles comme de vrais cristaux ou agrégats cristallins; on doit y voir plutôt des formes d'accroissement hexagonales, qui, sur l'échelle des états de développement, sont en tout cas plus rapprochées des productions orthoédriques du laitier de Siegburg que de cristaux tabulaires hexagonaux. Cela n'empêche pas qu'il puisse exister des formes d'accroissement, tout à fait semblables, dans lesquelles les particules élémentaires sont réellement à l'état cristallin, de même qu'on observe fréquemment de vrais agrégats cristallins parmi les groupes axonaux orthoédriques 1).

<sup>&#</sup>x27;) Il reste toujours douteux si la substance qui se présente en agrégats senaires de globulites ou de longulites possède réellement une tendance de cristallisation hexagonale, car les cristaux réguliers montrent aussi, comme on sait, une disposition hexagonale des faces suivant les axes trigonaux. Si nous pouvions examiner séparément la substance des étoiles, nous obtiendrions peutêtre des notions plus déterminées sur le système cristallin. Je veux toutefois signaler ici les intéressantes observations de M. le professeur Wunder, qui ont été publiées pendant que je m'occupais des recherches actuelles (*Programm der* 

Le groupement des longulites aciculaires ou bacillaires doit, en général, être rapporté au type rectangulaire et tétragonal; mais les agrégats offrent de nombreuses traces de l'action destructive de la pression et du mouvement de la masse. Chez les étoiles, ces actions mécaniques n'ont jamais détaché des aiguilles isolées, mais bien des fragments irréguliers, ou du moins des pennes entières; ce fait indique également que les étoiles ne doivent pas être regardées comme des agrégats d'aiguilles. Çà et là, il est vai, on trouve aussi des groupements de longulites sous des angles de 60 ou de 120 degrés, mais ils sont très faciles à distinguer des pennes des étoiles. Une fois, j'ai vu une étoile hexagonale posée, comme une fleur, à l'extrémité d'un agrégat tétragonal, exactement comme on l'observe parmi les cristallites du laitier de Siegburg.

Les faits signalés en dernier lieu indiquent de certaines relations entre les agrégats quaternaires et les étoiles senaires. Peut-être est-il permis de formuler ces relations en disant que, chez les premiers, la force de cristallisation est restée active surtout ou exclusivement dans la direction qui pour les cristaux hexagonaux détermine le rapport d'inclinaison de l'axe principal aux axes secondaires; tandis que, chez les étoiles senaires, c'est surtout l'accroissement des axes secondaires qui s'est manifesté. Toutefois, les observations ne fournissent pas des données suffisantes pour

Generbeschule von Chemnitz, 1870). M. Wunder a étudié au microscope un grand nombre des matières qui se séparent dans les globules obtenus à l'aide du chalumeau. Ici également, la nature chimique des productions cristallines reste ordinairement douteuse; mais il est pourtant très probable, par exemple, que la séparation de la glucine (hexagonale) donne lieu à des formes d'accroissement tout à fait analogues à celles que présentent nos cristallites étoilés. Malheureusement, les matières en question n'ont pas été examinées au point de vue de leurs caractères optiques.

Il y aurait aussi à tenir compte des formes d'accroissement et des agrégats hexagonaux qu'on a parfois observés dans la cristallisation des aluns (Voir A. Knop, Molekular constitution und Wachsthum der Krystalle, Leipzig, 1867, p. 62). Quant aux étoiles hexagonales du carbonate de chaux, il en sera parlé avec détall plus loin.

décider si, réellement, un lien aussi étroit existe entre ces différents cristallites, si leur substance est identique, et s'ils ne sont peut-être que des états de développement divers, nés sous l'influence des variations de la résistance extérieure.

Du reste, je dois rappeler encore une fois que le développement hexagonal des cristallites n'a été observé jusqu'ici que sous la forme de minces étoiles à six branches. La force de cristallisation s'est donc ici renfermée essentiellement dans un plan maximal, à l'intérieur duquel elle s'est exercée d'une manière très régulière.

Les Planches II et III représentent les cristallites étoilés hexagonaux à leur état de développement le plus parfait. Le verre qui les renferme provient également de la verrerie de la Société chimique de Stolberg, mais ce sont des fragments irréguliers, détachés des parois des creusets lentement refroidis. Dans ces fragments, on trouve les cristallites accumulés suivant certaines zones ou couches; ils y sont ordinairement distribués à peu près à plat, mais quelquefois ils se groupent en files qui traversent les couches sous des angles irréguliers. Les étoiles atteignent une grandeur de 1,5 mm.; elles sont toutes entourées d'une espèce de bourrelet, formé d'un agrégat des mêmes cristallites globulaires que nous avons déjà rencontrés, au voisinage immédiat des étoiles, dans le verre à vitre. Dans le cas actuel, ces agrégats de globules sont plus grands, mais la question de leur phase de développement n'en devient pas plus claire. Leur structure est toujours grenue, jamais radiée, et ils doivent en tout cas être soigneusement distingués, quant à la phase de développement, des cristallisations sphérolithiques bien connues des verres. Dans quelques-uns des globules on peut observer des traces d'arrangement linéaire, mais jamais un rayonnement véritable. Leur action sur la lumière polarisée sera examinée plus loin.

Le bourrelet marginal des étoiles est constitué par l'assemblage d'une grande multitude de ces globules, mais on les trouve aussi épars entre les étoiles, à l'état isolé ou groupés en petit nombre. Quelquefois plusieurs globules sont réunis de manière à ce que l'ensemble présente une forme ellipsoïdale; d'autres fois on en

voit quatre situés dans un même plan et groupés deux à deux; mais le cas le plus fréquent est celui de six globules disposés suivant trois axes rectangulaires, de telle sorte qu'ils seraient touchés uniformément par les faces d'un octaèdre. Vu dans la direction d'un axe trigonal, l'agrégat se montre naturellement sous la forme d'un groupe ternaire.

Les étoiles offrent exactement la même structure que celles du verre décrit précédemment. La figure qu'on voit sur la Pl. III a été dessinée d'après une épreuve photographique plus grande. Le centre paraît ordinairement tout à fait homogène, ou est tout au plus traversé par des stries extrêmement fines, qui indiquent une structure moléculaire hexagonale conforme à la structure extérieure. Ces stries ne marchent pas parallèlement aux branches principales de l'étoile, mais elles correspondent aux axes intermédiaires, et se font ainsi reconnaître pour des lignes limites, analogues à celles qui séparent, dans l'étoile proprement dite, les champs d'accroissement des diverses branches principales. Dans une direction les stries sont toujours bien prononcées; dans une autre, formant avec la première un angle de 60 degrés, elles montrent distinctement que par places, de sorte que l'ensemble produit l'effet d'un entrelacement. Quant à la troisième direction que la structure hexagonale exige, je n'ai jamais pu l'observer dans cette partie centrale de l'étoile.

Chez une des étoiles figurées sur la Pl. II on voit, dans la partie centrale, se dessiner nettement une étoile intérieure; chez les plus petits de ces cristallites, il arrive au contraire que la partie centrale claire manque entièrement, de sorte qu'alors les branches principales se rencontrent au centre. Les champs d'accroissement des branches principales sont séparés par des démarcations bien tranchées; ils n'offrent pas toujours un développement égal, mais parfois quelques-unes des pennes sortent de leur sextant et empiètent sur leurs voisines.

Il faut encore remarquer, à l'intérieur de l'étoile, l'indication nette, reproduite dans la figure (Pl. III), de l'hexagone inscrit. Quoiqu'il n'y ait pas de fissure proprement dite suivant les

lignes de ce contour, je n'en suis pas moins porté à l'attribuer à une action mécanique, qui est peut-être liée à la formation du bourrelet.

On trouve chez ces cristallites de nombreux exemples de mutilations et de soudures produites par les mouvements auxquels ils
ont été soumis au sein de la masse liquide. Toutefois ces actions
mécaniques n'ont pas été, à beaucoup près, aussi violentes que
dans le verre à vitres travaillé. Parmi les faits les plus curieux
il faut citer l'existence d'une demi-étoile (Pl. II), qui est d'ailleurs
entièrement intacte, et dont le bord diamétral est aussi partiellement recouvert de cristallites globulaires. Il est difficile de décider
si elle a pris naissance et s'est accrue sous cette forme, ou si
elle provient d'une grande étoile, qui aurait été partagée en deux
moitiés égales; la seconde hypothèse me paraît plus probable,
par la raison que dans l'une ou l'autre des branches primaires
des grandes étoiles on voit quelquefois distinctement une ligne
médiane et même des indices de ramification en sens opposé.

Au point de vue de l'étude des caractères optiques, il y avait de l'intérêt à déterminer aussi exactement que possible l'épaisseur des étoiles proprement dites; au moyen de coupes appropriées j'ai pu la mesurer dans plusieurs cas et l'ai trouvée comprise entre 0,007 et 0,009 mm. Les branches primaires sont plus épaisses que les champs intermédiaires; entre les grandes et les petites étoiles on n'a pu constater aucune différence d'épaisseur.

Les phénomènes de polarisation que présentent ces cristallites sont très caractéristiques. Aussi bien les étoiles que les cristallites globulaires blancs sont, en elles mêmes, complètement isotropes. Lorsque l'étoile est placée perpendiculairement à l'axe de l'instrument, et que les nicols sont croisés, la structure striée et le dessin étoilé ne se décèlent que par des filets lumineux blancs très fins; ces filets eux-mêmes disparaissent quand on fait tourner l'objet d'un petit nombre de degrés autour d'un axe horizontal; la partie centrale de l'étoile reste complétement obscure, quelle que soit la position de l'objet. Il est clair que les limites de densité, auxquelles correspondent les filets en question, et dont

les petits plans font un certain angle avec celui de la plaque, doivent s'accuser plus fortement quand cette dernière occupe une position horizontale. L'étoile proprement dite est donc isotrope. De même, on n'observe aucun effet de polarisation à l'intérieur des cristallites globulaires; par contre, le verre qui les entoure est devenu doublement réfringent jusqu'à une certaine distance.

Soit qu'on observe entre les nicols croisés le bourrelet marginal des étoiles ou quelque autre agrégat de globules, on voit s'en détacher des lueurs blanches, exactement comme dans les phénomènes de polarisation bien connus que présentent les verres comprimés. Les figures de la Pl. III montrent les apparences obtenues avec différents groupes de ces cristallites. Dans toutes les positions de l'objet, la croix neutre reste rectangulaire, ses branches correspondant aux plans de vibration des nicols. Chez un agrégat en ellipsorde allongé, placé diagonalement, les lignes neutres apparaissaient légèrement courbes (Pl. III, en bas, à gauche), preuve que, dans ce cas, la condensation ou tension moléculaire n'était pas demeurée constante dans toutes les directions.

A l'aide de l'appareil d'échauffement galvanique, j'ai soumis les objets microscopiques, durant l'observation, à une variation rapide de température, allant jusqu'à 150° C. L'effet produit a été extrêmement faible; néanmoins il fut constaté par plusieurs observateurs, indépendamment l'un de l'autre, que pendant le décroissement de la température le contraste entre la lumière et l'obscurité se prononçait un peu davantage; il est donc probable que l'échauffement affaiblit légèrement l'effet de polarisation.

Il faut encore noter qu'au bord de l'image le verre est quelquesois traversé par une fissure contournée sphéroïdalement, sans que les phénomènes de polarisation en soient troublés. J'ignore si ces fissures datent du moment où le verre s'est refroidi, ou si elles ont pris naissance plus tard, pendant l'opération de la taille et du polissage de l'échantillon.

L'action sur la lumière polarisée doit être attribuée à une inégalité de condensation pendant la solidification et le refroidissement de la masse, mais, pour préciser cette explication,

on peut, en premier lieu, regarder la zone de polarisation comme un phénomène analogue à l'auréole des cristallordes décrits précédemment, et admettre que l'attraction du cristallite a produit, tout autour de lui, une pression des particules de même nature, tant les unes sur les autres que sur la masse vitreuse interposée. La circonstance que nous n'observons pas de rayons granuleux, comme chez les cristallordes en question, n'est pas un obstacle

sérieux à cette manière de voir.

Mais il paraît plus simple d'admettre que, par suite de différences dans le refroidissement et la contraction, plus lents ou plus rapides, des cristallites et du verre, il s'est établi autour des premiers un état de tension, indépendant de la tendance cristalline des particules de la masse. Cette hypothèse plus simple perd, il est vrai, un peu de sa valeur à cause de la rareté du phénomène; il faudrait, en effet, que la différence de contraction fît sentir son influence d'une manière générale, dans tous les cas où des matières cristallines ou cristallitiques se séparent au sein d'une masse de verre; ou bien on devra trouver, pour le cas spécial actuel, une autre explication, plus approfondie. Or je ne sache pas que de pareilles actions de polarisation exogènes aient été observées dans d'autres produits analogues. Il faut remarquer, d'ailleurs, qu'il n'est nullement nécessaire d'attribuer le phénomène à l'action simple du refroidissement; il peut au contraire avoir été déterminé, à un certain moment du refroidissement et de la solidification, par un réchauffement secondaire occasionnant dans la masse une dilatation inégale. Dans une préparation de gélatine, j'ai observé une fois un effet de polarisation analogue, quoique beaucoup plus faible, autour d'une bulle de gaz.

Les deux explications qui viennent d'être indiquées s'accordent du reste en ceci, que l'action de polarisation y est considérée comme un effet mécanique; dans l'une elle dépendrait de la pression exercée par les globulites individuels les uns sur les autres ou aussi sur la masse vitreuse interposée, dans l'autre elle serait le résultat de la pression du cristallite total sur la masse vitreuse ambiante.

Le phénomène en question mérite encore particulièrement l'attention parce qu'il nous rappelle de nouveau que la double réfraction, là où elle ne se manifeste que par des effets de polarisation faibles et irréguliers, ne peut être regardée comme signe caractéristique d'un développement cristallin parfait. Ce principe est si important pour la théorie des cristallites, que nous devons encore nous y arrêter un instant. Chez les cristallites du soufre, nous avons vu qu'un faible degré de double réfraction apparaissait aussitôt qu'il s'était opéré un groupement des globulites, sans qu'aucune formation régulière eût encore commencé; dans les cristallordes des laitiers et dans le verre décrit en dernier lieu, nous trouvons également des indices irrécusables de double réfraction sans cristallisation proprement dite. D'un autre côté, nous avons appris à connaître des cristallites dont les formes accusent un accroissement maximal inégal et par conséquent des rapports d'axes inégaux, et qui néanmoins, dans aucune position, ne montrent la double réfraction; je rappellerai seulement les agrégats d'aiguilles et les étoiles hexagonales du verre à vitre ou à glace. Ces deux saits opposés ont trouvé dans la théorie générale des cristallites une explication simple. Il est possible que les globulites, sans changer de caractère, déterminent en se groupant une condensation moléculaire inégale; et il est également admissible que les globulites élémentaires se réunissent en agrégats cristallitiques, et même en formes cristallordes fermées, sans qu'il en résulte des différences de condensation. Le premier effet doit être rapporté essentiellement à l'intensité du mouvement et à la densité des globulites, le second dépendra seulement de la direction du mouvement, de la grandeur des globulites et de leur distribution dans l'espace. Ni l'un ni l'autre résultat n'est en général lié à des rapports déterminés de volume; mais il est clair que le premier ne pourra se manifester qu'avec des éléments d'une certaine grandeur et par la conformation particulière des agrégats, tandis que le second se prononcera d'autant mieux que les globulites seront plus petits et groupés avec plus d'uniformité suivant certaines directions.

Un autre cas peut évidemment se présenter aussi: c'est celui où une action de polarisation, faible et imparfaite, se trouve liée à une structure et à un développement morphologique plus avancés. Par là nous nous rapprochons déjà beaucoup des vrais cristaux, et très fréquemment la distinction pourra rester douteuse; mais, d'un autre côté, il est conforme à la nature même des choses, que précisément cet état limite, voisin des cristaux proprement dits, ne soit pas rare parmi les produits de solidification.

Représentons nous un magma, une fonte de verre, qui, lors du passage de l'état liquide à l'état solide, possède dans toutes ses parties la même tendance de cristallisation, qui soit par conséquent apte à s'individualiser d'une manière uniforme, qui soit, en un mot, parfaitement homogène. La question de savoir si ce magma parviendra à l'individualisation effective, sous le rapport de la forme, dépend essentiellement de l'état de fluidité initial et de la manière dont se fait le refroidissement. Non-seulement les plus petites particules doivent avoir assez de mobilité pour pouvoir prendre une position relative conforme aux communes tendances de cristallisation, mais il faut aussi que le mouvement thermique diminue avec assez de lenteur pour permettre aux forces polaires d'intervenir dans l'arrangement des particules.

Essayons de nous rendre compte de ce qui doit se passer. Supposons une quantité de sphères ou d'ellipsoïdes, de même nature et de même grandeur, dans lesquels les directions d'attraction maximale sont représentées par des lignes corporelles de même longueur relative et de même inclinaison. Les sphères sont accumulées pêle-mêle dans un certain espace. Elles ont bien une tendance continue à se tourner l'une par rapport à l'autre, de manière que les directions maximales deviennent parallèles entre elles; mais la force qui les maintient dans l'irrégularité de leurs situations respectives est beaucoup trop énergique pour qu'elles puissent faire prévaloir leurs inclinations. Tel est l'état moléculaire d'un verre solide, homogène. Élevons maintenant la température. Le lien qui unit les sphères se relâche, elles font effort pour se séparer, enfin elles deviennent libres, — mais la chaleur les

chasse en ligne droite les unes à travers les autres, la force polaire interne reste impuissante devant cette violence extérieure.

La température vient-elle à s'abaisser, l'état d'agrégation solide se rétablit. Si ce changement s'opère en un temps très court, de sorte que les sphères, arrêtées dans leur rapide mouvement linéaire, entrent brusquement dans un état de repos relatif, les forces polaires internes ne peuvent de nouveau faire prévaloir leur action, tout retombe dans le même désordre qu'avant l'échauffement. Mais si le passage s'effectue très graduellement, de façon que les sphères finissent par se mouvoir lentement et avec très peu d'énergie les unes à travers les autres, la direction du mouvement sera suffisamment influencée par les forces polaires pour qu'un arrangement régulier, suivant les axes maximaux, puisse s'établir.

Nous aurons plus d'une fois l'occasion de revenir sur ces considérations si simples. Pour le moment, nous ne les développerons que dans une seule direction.

Lors même que, dans la grande masse d'une fonte de verre, le développement cristallin est empêché par un refroidissement trop apide, il peut facilement arriver que pour certaines parties les conditions soient plus favorables. Figurons-nous qu'au sein du magma existe quelque part un corps solide doué d'une chaleur spécifique plus élevée que celle du magma, et cédant par conséquent plus de chaleur que lui pendant le refroidissement; il émanera alors de ce corps un mouvement moléculaire propre, qui déterminera jusqu'à une certaine distance un refroidissement plus lent du magma, et par là permettra peut-être, dans cet espace, une prise de forme et un groupement réguliers des particules élémentaires. C'est d'ailleurs moins la mobilité relative que la mobilité absolue des particules, qui décidera si l'individualisation aura lieu et jusqu'à quel point elle s'élèvera; il y aura à tenir compte, en outre, de l'état moléculaire général du magma ambiant et de ses rapports avec l'état moléculaire du corps solide intérieur. Mais, toujours, le degré supérieur d'individualisation sera lié à cet espace dans lequel les conditions différentes du refroidissement ont occasionné un changement plus lent de l'état de mouvement.

La cristallisation parfaite exige dans le magma une mobilité telle, que non-seulement les particules puissent prendre une forme régulière, mais aussi que ces cristaux élémentaires soient libres de se grouper d'une manière conforme à leur mode d'accroissement.

A priori, il n'est pas probable que la modification locale du refroidissement, que nous avons supposée, puisse produire, dans un magma essentiellement vitreux, une différence aussi considérable de l'état de mouvement. Mais, s'il n'en résulte même qu'une transformation partielle, une condensation réciproque des plus petites particules, la contraction centrale, qui accompagne la diminution progressive du mouvement thermique, n'en pourra pas moins interférer avec les forces maximales intérieures et empêcher le groupement régulier des corps primitifs. Dans le groupement définitif, la prépondérance appartiendra alors tantôt à l'une des directions, tantôt à l'autre; mais, d'une manière générale, les matières ainsi individualisées se présenteront sous des formes d'ensemble sphéroïdales, dont la structure interne laissera reconnaître une disposition centro-radiale des particules, et ordinairement encore quelque autre arrangement, déterminé par la résultante des différentes directions de mouvement.

Cet état de développement, caractérisé par une structure radiéepenniforme, avec une action faible et irrégulière sur la lumière polarisée, est effectivement si commun parmi les produits de solidification, qu'il semble inutile d'en citer des exemples particuliers. Dans toutes les verreries on peut trouver de pareilles concrétions sphérolithiques, et dans les laitiers de haut fourneau elles ne sont pas rares non plus. Moins leur structure radiée offre le caractère esquilleux, plus il est ordinairement facile d'y observer de petits agrégats cristallitiques. Quant aux sphérolithes engagés dans des roches naturelles, il en sera traité plus loin.

### III. La Glace.

La formation des cristallites repose, d'après ce que nous avons reconnu jusqu'ici, sur une certaine relation, voisine de l'équilibre dynamique, entre la force de cristallisation propre à la substance

et la résistance du magma ambiant. En général, par conséquent, plus il existera de variété dans les propriétés physico-chimiques des dissolvants d'où un corps donné peut se séparer, plus nous aurons de chances de rencontrer ce corps à l'état de développement cristallitique. D'un autre côté, si nous partons d'un agent de dissolution constant, ou dont les modifications restent comprises entre des limites constantes, il pourra y avoir certaines substances qui se trouvent, par rapport à cet agent, dans un état-limite si instable, qu'elles s'en séparent beaucoup plus souvent que d'autres sous la forme cristallitique. Si, par exemple, la majorité des minéraux a pris naissance au sein d'une dissolution aqueuse, quelques-uns peuvent présenter, en pareille dissolution, des tendances cristallines très peu arrêtées, et ce sont précisément ces composéslà qui apparaîtront en premier lieu à des états de développement imparfaits. Sous ce rapport, je crois devoir signaler avant tout deux des corps les plus répandus de la nature minérale, savoir, la glace et le carbonate de chaux.

Les caractères particuliers de l'état d'agrégation de la glace,—
ce corps si remarquable, moitié verre et moitié cristal, — ont
déjà fait souvent l'objet de recherches approfondies. Pour M. Braylay
la glace est directement comparable au verre ordinaire '),
mais les preuves qu'il apporte à l'appui de cette opinion sont loin
d'être suffisantes, et il ne tient aucun compte des faits qui lui
sont contraires. Une manière de voir qui paraît se rapprocher
beaucoup plus de la vérité est celle de M. Drummond 2), qui,
se fondant sur les observations d'Erman, dont il sera parlé tout
à l'heure, regarde la glace comme analogue au verre de Réaumur.
Les vrais cristaux de glace sont rares, mais on en a pourtant
observé plusieurs fois d'une manière indubitable; ils sont hexagonaux, à terminaisons rhomboédriques ou dihexaédriques 2). La

<sup>1)</sup> Proc. of Roy. Soc., X, p. 450.

<sup>2)</sup> On some points of analogy between the molecular structure of ice and glass (Phil. Mag., XVIII, p. 102).

<sup>\*)</sup> Les diverses observations qu'on possède à ce sujet sont rapportées dans tous les traités de minéralogie.

plupart des étoiles de neige constituent également, comme l'on sait, des groupes hexagonaux; pourtant il s'y trouve aussi des agrégats orthogonaux, et l'opinion a été exprimée plus d'une fois que la glace est dimorphe, qu'elle cristallise non-seulement dans le système hexagonal, mais en outre dans un système trimétrique, soit le régulier, soit le quadratique. Des agrégats de glace bien caractérisés ont été observés en Sibérie par M. Erman, qui décrit aussi le fendillement hexagonal régulier d'une couche de glace!). Les glaçons proprement dits correspondent probablement dans leur structure interne aux cristallites en étoiles hexagonales de la Pl. III. J'ai enlevé d'un baquet d'eau, au début d'une gelée, une étoile qui mesurait environ un pied de diamètre et qui était constituée exactement comme les cristallites vitreux dont il s'agit. Malheureusement elle était trop mince et trop fugace pour permettre une étude optique. La fusion commença par les bords de l'étoile, et là elle attaqua plus rapidement les baguettes secondaires que les tiges principales, de sorte que les angles saillants et rentrants devinrent de plus en plus aigus. Depuis lors, je n'ai plus réussi à saisir la formation de la glace dans des conditions aussi favorables. Le groupement hexagonal des particules de la glace est encore mis en évidence par l'astérisme correspondant, qu'on observe si fréquemment quand on regarde la flamme d'une lumière à travers des vitres couvertes d'une légère couche de givre.

L'action polarisante des fleurs de givre est généralement très manifeste; l'observation, il est vrai, en est d'autant plus difficile que la glace forme des agrégats plus délicats, mais, en dépit de bien des tentatives, je n'ai pu obtenir jusqu'ici des fleurs de givre qui n'exerçassent aucune action sur la lumière polarisée. Brewster a d'ailleurs déjà fait voir que, dans la glace des glaçons, l'axe optique occupe une position normale à la surface de refroidissement.

Il résulte toutesois de nos recherches antérieures, que l'action polarisante ne peut être regardée comme le critère certain du degré le plus élevé de l'évolution cristalline. Ce que nous avons

<sup>1)</sup> Erman, Reise um die Welt; en extrait dans le Phil. Mag., 4e Sér., XVII, p. 405.

dit explique aussi comment la solidification lente d'une masse homogène, même quand le développement s'arrête à une phase inférieure, peut conduire à une action polarisante régulière; tandis que, d'un autre côté, cette homogénéité a précisément pour effet de rendre plus difficile l'observation directe de l'état de développement cristallitique.

Mais les célèbres recherches de M. Tyndall ont mis hors de doute qu'en réalité la glace n'est pas physiquement homogène, qu'elle ne s'est pas solidifiée d'une manière tout à fait uniforme; et les feurs de glace ou d'eau, que cet éminent expérimentateur nous a appris à connaître dans la glace, doivent indubitablement être considérées comme des cristallites, avec lesquels elles offrent déjà, au premier coup d'œil, une grande ressemblance extérieure, par leurs formes arrondies, groupées suivant des directions en partie hexagonales, en partie rectangulaires.

Pendant la congélation, il arrive souvent que la glace emprisonne de minces lamelles d'eau, qui, se trouvant sous la pression de la glace enveloppante, ne peuvent plus se solidifier. Suivant M. Tyndall, les fleurs de glace dont il vient d'être question étaient toujours situées dans le plan de pareilles lames d'eau 1). Elles se sont par conséquent formées dans un milieu plus dense et sous l'influence d'une résistance plus forte que le reste de la masse de glace, et c'est ce qui explique leur structure distinctement cristallitique. L'existence des fleurs n'est toutefois pas nécessairement liée à la présence des lames d'eau, car au moyen d'un rayon solaire concentré, c'est-à-dire par un commencement de dégel, on peut les faire apparaître dans les points les plus divers de la masse de glace. Il est clair que, par suite de la congélation successive et de la dilatation interne qui l'accompagne, les conditions de pression ne seront pas exactement les mêmes dans toutes les parties de la masse, et ainsi s'explique de nouveau l'état de développement inégal des petites particules de glace, qui se manifeste par des différences de fusibilité 2). Les particules

<sup>&#</sup>x27;) J. Tyndali, Head considered as a mode of motion, 1863, p. 314.

<sup>2)</sup> Au sujet de cette explication des fleurs de glace, voir: W. Thomson, Phil. Mag., XVI, p. 303 et 463; Proc. of the Roy. Soc., IX, p. 141.

dont le degré d'individualisation est le même, ou à peu près le même, sont d'ailleurs toujours groupées régulièrement entre elles, et nous devons ainsi nous représenter la masse entière de glace comme un agrégat régulier, analogue en général aux cristallites étoilés hexagonaux, et dont les divers éléments, les diverses aiguilles constituantes, se sont solidifiés sous des pressions un peu différentes et n'ont par suite pas atteint un état d'individualisation tout à fait égal. En décrivant le laitier de Siegburg, j'ai fait remarquer que sa pâte vitreuse, en se solidifiant, a aussi pris quelquesois la structure cristallitique. Les productions en forme de fleurs, d'un aspect foncé, sont alors entourées d'une masse claire faiblement polarisante, laquelle se présente, sous le microscope, comme un agrégat régulier d'aiguilles, régi par la condition d'égalité des angles. En supposant que les cristallites foncés ne diffèrent pas, quant à la nature de leur substance, de la pâte qui les enveloppe, ils offriraient un exemple d'analogie très intime avec les fleurs de la glace.

En ce qui concerne la plasticité de la glace, le phénomène du regel, quelle que soit la définition précise qu'on en donne, ne peut être que favorisé et rendu d'une interprétation plus facile par la structure cristallitique et par l'instabilité de l'état de cristallisation. De même, d'ailleurs, que le degré d'individualisation n'est pas tout à fait uniforme dans la glace compacte des glaçons, il peut aussi exister, sous ce rapport, une différence générale entre la glace des glaçons et celle des glaciers, en ce sens, que peut être dans cette dernière aucun agrégat régulier n'arrive à se constituer. Cela n'impliquerait pas, toutefois, que dans les deux espèces de glace l'état de développement des corpuscules primitifs ne pût être le même ou varier entre les mêmes limites. Je pense que l'ensemble des phénomènes nous autorise à regarder les plus petites particules de la glace comme des globulites ou comme des agrégats sphérordaux de globulites, dans lesquels il s'est bien opéré un déplacement moléculaire inégal, analogue à celui des corps à un seul axe optique, mais qui n'ont subi aucune transformation essentielle dans leur groupement cristallitique. Cette opinion trouve

encore un appui dans le fait du clivage difficile de la glace, et dans celui des contours arrondis-dentelés de toutes les formes qu'un commencement de fusion fait apparaître au sein de cette substance.

Dans l'explication donnée ci-dessus, le phénomène remarquable de la dilatation, que l'eau présente au moment où elle solidifie, a été mis dans un certain rapport avec le développement cristallitique; par l'expansion interne, en effet, l'état de pression se trouve modifié, ce qui doit favoriser la formation des cristallites. Chez les corps qui partagent avec la glace cette propriété remarquable, elle pourrait donc donner lieu, de la même manière, à la solidification cristallitique. Je rappellerai, à ce sujet, la fréquence des agrégats dendritiques dans le bismuth natif. La fonte aussi se solidifie quelquefois en agrégats, formés de petites perles de fer groupées suivant certains axes. Mais, chez ces substances métalliques, la détermination plus précise de l'état de développement est naturellement impossible.

### IV. Le carbonate de chaux.

Le carbonate de chaux doit à sa richesse de formes, à son extrême importance géologique et à la facilité avec laquelle on l'obtient artificiellement, d'avoir fréquemment servi de point de départ aux expériences et aux théories cristallogénétiques. Je citerai, entre autres, les travaux d'Ehrenberg¹) sur la craie, qui ont fait époque dans la science, et les belles recherches de Gustave Rose sur le calcaire et l'aragonite²). Les expériences cristallogénétiques de Link³), dont j'ai déjà parlé plus haut, se rap-

<sup>1)</sup> Monatsberichte der Berl. Akademie. 1840. — Mikrogeologie, Pl. 40.

Dans l'explication de ses "cristalloides" Ehrenberg a formulé, à peu près comme je l'ai fait dans ma théorie des cristallites, l'idée d'une individualisation imparfaite, d'un état de passage entre l'état amorphe et l'état cristallin. Je reviendrai ailleurs avec plus de détails sur les vues énoncées par cet illustre savant.

<sup>1)</sup> Uber die Bitdung des Kalkspaths und Aragonits, dans: Poggend. Ann., XLII, 1837. — Uber die heteromorphen Zustände der Kohlensauren Kalkerde, dans: Abh. der Berl. Ak., 1856, 1858. Monatsber. 1860.

<sup>\*)</sup> Les recherches de Link ont été réunies plus tard dans un ouvrage spécial Uber die Bildung der festen Körper, Berlin, 1841.

portent aussi presque exclusivement au carbonate de chaux. Mais c'est à M. Harting que nous devons les recherches les plus soignées et les plus complètes, non-seulement sur le carbonate de chaux préparé artificiellement, mais en général sur l'état d'agrégation des précipités chimiques.

Les remarquables travaux de M. Harting, que j'aurais déjà dû rappeler plus tôt, renferment un trésor d'excellentes observations, présentées dans la forme simple et claire qui distingue cet éminent micrographe. Ce n'est que tout récemment, et grâce à la bienveillance de l'auteur, que j'ai eu connaissance de ces Mémoires 1), alors que mes propres recherches sur la formation des cristaux, et en particulier sur le carbonate de chaux, étaient déjà arrivées à une conclusion provisoire. Il est certain que beaucoup de peine et maints doutes m'auraient été épargnés si j'avais pu étudier plus tôt les travaux de M. Harting. Néanmoins, je suis loin de regretter d'avoir suivi la même voie d'une manière indépendante; et comme, sur plusieurs points importants, M. Harting conteste, non-seulement les vues théoriques, mais aussi les observations directes des savants ci-dessus cités, je suis heureux de déclarer que, dans toutes les recherches exécutées également par M. Harting, mes observations sont entièrement d'accord avec les siennes. Mes idées théoriques, il est vrai, se rapprochent plus de celles de M. Link; mais ce ne sont pas les observations incomplètes et les conclusions prématurées de cet expérimentateur, d'ailleurs si distingué, qui motivent cette conformité de vues.

Je ne puis m'étendre ici sur le riche contenu des Mémoires de M. Harting. Rappelons seulement que la question concernant la cause de la production du calcaire ou de l'aragonite s'y trouve

<sup>1)</sup> P. Harting. Étude microscopique des précipités et de leurs métamorphoses, dans: Bulletin des sciences physiques et natureltes de Néerlande, 1840, p. 257.—: Over de wijze van ontstaan, den oorspronkelijken vorm en de opvolgende veranderingen der door praecipitatie voortgebrachte organische en anorganische vaste stoffen, inzonderheid over de verschijnselen bij de vorming van kristalleu, dans: Tijdschrift voor Natuurlijke Geschiedenis en Physiologie, 1863, T. X. p. 151.—: Over den invloed, welken de warmte uitoefent op de metamorphose der praecipitaten, en beschrijving van een toestel om deze te meten; ibid., T. X., p. 239.

traitée avec soin. M. Harting réfute par ses observations l'opinion de M. G. Rose, et il attribue, de son côté, la formation de l'aragonite à la présence d'un excès d'acide carbonique. Il examine ensuite d'une manière approfondie l'influence que les variations du dissolvant et des proportions des matières exercent sur la forme qui prend naissance, et il communique de nombreuses observations sur les relations entre la condensation et la température. D'autres points spéciaux seront encore signales plus loin. En renvoyant aux travaux de M. Harting, je puis abréger d'une manière notable l'exposé de mes propres recherches. Il est désirable, d'ailleurs, que tous ceux qui prennent quelque intérêt au sujet veuillent bien s'en faciliter l'intelligence par l'observation directe. On n'a besoin de répéter qu'un petit nombre d'expériences pour se faire une idée nette des faits principaux. D'un autre côté, il est vrai, après avoir pris connaissance des travaux de M. Harting et des miens, on restera convaincu qu'il faudra encore une dépense considérable de sagacité et de patience avant que ces phénomènes soient bien explorés dans toute la diversité de leurs conditions.

Connaissons-nous le carbonate de chaux anhydre à l'état complétement amorphe, c'est-à-dire, à l'état isotrope hyalin? Cette question, dont la solution est de la plus haute importance pour toutes les conclusions ultérieures, est loin d'être aussi facile à trancher expérimentalement, qu'on serait porté à le croire d'après les opinions généralement répandues. Lorsqu'on ajoute un carbonate alcalin à une dissolution de chlorure de calcium, on obtient, comme on sait, un précipité floconneux, dont nous étudierons plus loin les transformations ultérieures. Mais ce précipité floconneux est-il, immédiatement après qu'il a pris naissance, du carbonate de chaux anhydre, et est-il réellement, comme on l'admet d'ordinaire, amorphe dans le sens ci-dessus précisé? Décider ces questions par l'autorité des faits, est aussi difficile pour l'une que pour l'autre; pourtant, en y mettant quelques restrictions, je crois qu'on peut faire une réponse négative à la première, affirmative à la seconde.

Pour observer au microscope la formation du carbonate de

chaux, on place l'une à côté de l'autre deux gouttes des solutions salines indiquées, et on les réunit à l'aide d'une aiguille, pendant que l'œil reste appliqué à l'instrument. Lorsqu'on exécute cette réaction, les nicols étant croisés, on aperçoit ordinairement, dès l'apparition du volumineux précipité, une lueur blanchâtre décelant une action de polarisation, surtout si les solutions sont un peu concentrées. On voit aussi de prime abord, dans le courant liquide, un papillotage de petites particules calcaires doublement réfringentes. Il est vrai que, d'après l'impression reçue, la polarisation ne semble généralement pas s'étendre à toute la masse; mais l'inégalité et le défaut de netteté de l'action optique pourraient s'expliquer par la situation et l'accumulation irrégulières des éléments individuels. Il est probable toutesois qu'une partie du précipité est toujours à l'état amorphe. Pour constater cet état, on doit faire l'expérience avec des dissolutions très étendues (à 1 p. 100, par exemple), et étudier surtout le progrès graduel de la réaction. On pourra voir alors, assez fréquemment, le carbonate de chaux s'étendre dans le liquide, au sens du courant, sous la forme d'un voile exessivement fin. Ce voile n'est pas, à proprement parler, gélatineux, car on y distingue encore toujours de très fines granulations; mais, au moment de sa naissance et dans les premiers instants qui suivent, il n'offre absolument aucune trace d'action polarisanté. Il ne persiste ordinairement que peu de minutes, après quoi on assiste à un spectacle intéressant: le voile se résorbe, pour ainsi dire, en lui-même. On y voit apparaître des centres d'attraction, qui, entre les nicols croisés, se présentent comme des points scintillants; chacun de ces points absorbe la matière qui l'entoure, et bientôt, à la place du voile isotrope et trouble, se montrent, uniformément éloignés entre eux ou aussi réunis en squelettes, des petits agrégats calcaires doublement réfringents, dont les formes nous occuperons tout à l'heure. Dans chacune des pellicules en question, considérée isolément, la métamorphose (j'emploierai ce terme pour abréger) marche assez rapidement; le degré de condensation dépend, en général, de la température et des conditions de la dissolution. C'est toujours, il

faut le dire, un heureux hasard quand on réussit à voir se développer nettement le phénomène d'attraction que je viens de décrire. Mais, une fois qu'on l'a observé, on le reconnaît même en se servant de dissolutions plus concentrées. Dans ce cas, il est vrai, des agrégats doublement réfringents apparaissent dès l'origine; mais entre eux il reste, dans la solution affaiblie, de légers flocons de matière calcaire isotrope, qui ne s'agglomèrent que très lentement en granules doublement réfringents.

Le précipité est donc primitivement amorphe-granuleux; mais cela ne s'applique directement qu'au précipité obtenu au moyen des liquides désignés, et, suivant qu'on emploie tel ou tel alcali, l'état d'agrégation est déjà plus ou moins différent. J'ai étudié spécialement les modifications du précipité qui résulte du mélange du chlorure de calcium avec le carbonate d'ammoniaque. Par ses caractères, tels qu'ils ont été décrits ci-dessus, ce précipité tient le milieu entre deux autres. Quand on laisse évaporer à l'air une goutte d'une solution d'hydrate de chaux, elle se recouvre, comme l'on sait, d'une pellicule gélatineuse. Cette pellicule est parfaitement isotrope. Mais, au bout de très peu d'instants, on voit apparaître à sa surface ou dans son épaisseur des petits grains doublement réfringents, autour desquels se forment dans la pellicule des plis rayonnants, semblables à ceux d'un coussin piqué; en même temps, il se dépose au fond de la goutte un précipité finement granuleux, qui montre également une action polarisante. La pellicule isotrope, avec ses caractères propres, possède une assez grande fixité; lorsque toute l'eau s'est évaporée, elle recouvre d'une couche irisée le précipité blanchâtre; elle résiste à un échauffement assez notable, et ce n'est qu'après une longue exposition à l'air qu'elle passe à une modification très finement granuleuse, douée à un faible degré de la double réfringence. — Si, au lieu de l'eau de chaux, on prend une solution de carbonate de chaux dans de l'eau chargée d'acide carbonique, la pellicule gélatineuse ne se forme pas, ou du moins elle est beaucoup plus mince et ne se distingue pas de la pellicule liquide ordinaire de la goutte. La surface de celle-ci se couvre plutôt d'un grand nombre de

ARCHIVES NÉERLANDAISES, T. VII.

très petits granules calcaires doublement réfringents, qui se réunissent en squelettes, sans toutefois montrer d'indices d'un groupement régulier.

Dans ces différents dépôts calcaires nous retrouvons les trois modifications que M. Harting admet, sans lien intermédiaire, comme états d'agrégation typiques: l'état moléculaire, l'état pelliculaire et l'état cristallin. Les molécules de Harting sont essentiellement la même chose que nos globulites. Entre les globulites et les pellicules il me paraît exister un passage analogue à celui que M. Harting a reconnu entre l'état d'agrégation pelliculaire et l'état gélatineux, qui formait d'abord un quatrième type. Les pellicules sont constituées par des globulites serrés les uns contre les autres ou même confondus entre eux, mais dans lesquels ne se prononce, en général, aucune inégalité d'attraction. Quant aux relations entre les globulites et les cristaux rudimentaires, je les ai déjà caractérisées plus d'une fois.

Pour ce qui regarde maintenant le véritable état moléculaire chimique de chaque modification, et spécialement la présence de l'eau, il est difficile d'arriver à cet égard à une conviction bien arrêtée. Pour les raisons données par M. Harting, et auxquelles je renvoie 1), je partage toutefois l'opinion que les dépôts calcaires gélatineux ou pelliculaires sont hydratés, et qu'ils ne passent à l'état anhydre que lors de leur condensation graduelle. Il me paraît probable que dans les pellicules proprement dites (à la surface de l'eau de chaux), l'eau se trouve à l'état de combinaison chimique intime; elles forment un hydrate amorphe, de même qu'on connaît, entre le carbonate de chaux et l'eau, plusieurs combinaisons constantes cristallisables. Dans le précipité globulitique granuleux, au contraire, l'eau est probablement engagée d'une manière plus mécanique; les petites particules calcaires sont enveloppées d'une pellicule aqueuse, ou de plusieurs de ces pellicules, qui possèdent une constitution chimique légèrement différente, et qui se détruisent successivement à mesure que l'attraction et la

<sup>1)</sup> Over de wijze etc., p. 23.

condensation font des progrès. Il est clair que cette action doit être accélérée par une augmentation de température.

Nous devons maintenant étudier d'un peu plus près la condensation ou "métamorphose" des précipités calcaires. Les phénomènes que nous avons spécialement en vue sont toujours ceux qui se passent dans la double décomposition du carbonate d'ammoniaque et du chlorure de calcium. Les différences qu'on y observe ne dépendent pas uniquement de la température; bien au contraire, la nature chimique précise, la concentration et la proportion relative des liquides, en un mot toutes les variations des conditions physico-chimiques des dissolutions, peuvent influer sur la forme du précipité. Sous le rapport purement chimique, il y a surtout à tenir compte de la composition variable du carbonate alcalin, bien que, d'un autre côté, la présence d'un excès d'acide carbonique n'ait pas l'importance prépondérante que lui attribue M. Harting. Le composé employé dans mes expériences était le sesquicarbonate ammonique ordinaire. Relativement à la concentration des liquides, on ne doit pas oublier qu'au fur et à mesure de la précipitation, la proportion de sel contenue dans les dissolutions change d'une manière continue. Cette circonstance rend très difficile de déterminer le degré de dilution le plus favorable pour la production d'une forme particulière; mais, d'un autre côté, il en résulte aussi qu'on trouve ordinairement dans le précipité des représentants de toute une série de développement morphologique.

Nous avons donc à examiner les questions suivantes: Comment est constitué le "voile ou duvet léger" qui apparaît d'abord, et quelle est la forme des "granules" dans lesquels il se condense?

Relativement à la première question, je n'ai, pas plus que M. Harting, réussi à obtenir, par l'observation directe, une solution positive. Les particules sont trop petites et trop serrées les unes contre les autres, pour qu'on puisse, même avec les meilleurs instruments, les isoler et les distinguer nettement. Tout ce qu'on peut constater, c'est que les plus petits corpuscules déterminables, qui d'ailleurs sont déjà des agrégats ou formes d'accroissement, ont un contour sphéroïdal. Il ne suit pas de là

que tous les autres grains, les rhomboèdres par exemple, soient composés d'éléments sphéroïdaux non modifiés; la seule conséquence à en tirer, c'est que les plus petits sphéroïdes sont plus petits que les plus petits rhomboèdres. En ayant égard aux caractères optiques et au passage indiqué ci-dessus entre les états d'agrégation gélatineux et granuleux, je crois toutefois pouvoir admettre que dans le précipité amorphe-granuleux les particules élémentaires affectent une forme sphéroïdale.

Ces corpuscules, maintenant, sont-ils durs ou mous, liquides ou solides? De pareils termes, il ne faut pas le perdre de vue, ont un sens assez mal déterminé, et, à vrai dire, toutes nos recherches actuelles ont précisément pour objet l'analyse exacte des notions auxquelles ils correspondent. L'analogie avec les phénomènes que nous avons observés dans la cristallisation du soufre se présente ici d'elle-même, et les petits sphéroïdes et disques, qui résultent de l'attraction des globulites calcaires, paraissent fréquemment si homogènes, qu'on est très tenté de voir dans leur mode de formation une réunion véritable, une pénétration réciproque de gouttelettes liquides. J'essaierai toutefois, plus loin, de justifier l'opinion, défendue également par M. Harting à l'aide d'arguments sérieux, que même les plus petits sphéroïdes distinctement reconnaissables doivent déjà être regardés, au moins en général, comme des agrégats. Ce serait du reste, à mon avis, méconnaître de nouveau l'instabilité des états auxquels nous avons affaire, que de résoudre la question dans un sens absolu et invariable. Mais si nous voulons rapporter la double réfraction à une condensation moléculaire occasionnée par la réunion des globulites, nous devrons leur attribuer aussi, au moins dans les premiers instants qui suivent la précipitation, une certaine plasticité, et je ne connais aucun fait qui s'oppose à cette manière de voir.

Le microscope nous fournit des données plus précises sur la forme des agrégats auxquels l'attraction des globulites donne naissance. Par la réaction du chlorure de calcium et du carbonate d'ammoniaque à la température ordinaire, nous obtenons, après

la condensation du précipité floconneux originel, des corpuscules calcaires tout à fait semblables à ceux qu'on trouve dans tous les autres précipités de carbonate de chaux produits à froid : des disques, des sphéroïdes et des rhomboèdres. D'une manière générale, on pourrait énoncer cette proposition, que dans les dissolutions concentrées il se forme plus volontiers des cristaux et des agrégats à contours nettement rhomboédriques, tandis que dans les dissolutions faibles il apparaît de préférence des formes discordales ou globulaires. Le nombre et les dimensions de ces dernières augmentent quand on ajoute un peu de gélatine à la dissolution; ce corps n'a d'ailleurs aucune influence notable sur la forme spécifique des cristallites, et comme il ne fait qu'introduire un nouvel élément dans un mécanisme déjà fort délicat, il vaut mieux n'opérer que sur des dissolutions aqueuses, dont l'emploi est plus simple et plus facile à régler. — De chacune des modifications on trouve des groupements scélétiformes; ces groupements ne sont assujettis à aucune loi fixe, quoique des circonstances extérieures accidentelles, comme le sens du mouvement du liquide, la forme de la goutte, etc., y déterminent fréquemment une direction prédominante 1).

Les caractères optiques des grains calcaires, à part même l'influence de la position et de l'épaisseur, ne sont pas entièrement constants. Chez les plus petits des sphéroïdes et des disques, je n'ai quelquefois pu observer aucun indice d'action polarisante; néanmoins, la double réfraction, à des degrés divers, est pour ces grains la règle générale; l'isotropie ne constitue que l'exception.

Le plus souvent les corpuscules calcaires persistent dans les formes

<sup>&#</sup>x27;) Dans toutes les expériences avec le chlorure de calcium et le carbonate d'ammoniaque il se forme, vers la fin, de très beaux groupements cristallitiques de chlorure d'ammonium, qui sont très intéressants en eux-mêmes, mais aussi très gênants pour l'observation des corpuscules calcaires. Quand on veut examiner le produit final de la formation du carbonate de chaux, le mieux est de laisser la goutte se dessécher complétement, puis de laver doucement la préparation dans l'eau distillée; ordinairement, le précipité calcaire reste alors adhérer tout entier au verre.

qui sont dérivées de la condensation du précipité amorphe, globulitique; rien n'autorise à parler d'une transformation ultérieure générale. Les petits disques et sphéroïdes se maintiennent aussi bien que les autres formes; une exception douteuse sera mentionnée tout à l'heure.

La fig. 1, Pl. IV, montre une série de ces formes, dessinées à un bon grossissement de 800 fois. Les dimensions relatives sont, comme on voit, très variables. Les disques les plus petits (a) mesurent en diamètre 1 à 2 millièmes de millimètre, les plus grands (b) atteignent rarement 0mm,01. Les premiers sont quelquefois entièrement lisses, sans trace distincte de parties dissemblables; mais ordinairement il existe au centre un noyau ponctiforme, et le bord paraît, comme dans les grands disques, remarquablement foncé, par suite de la forte inégalité de réfringence. Il est probable que ce bord est rensié en bourrelet. Dans quelques cas, on voit aussi de faibles indices de division radiale. Les grands disques montrent toujours nettement des démarcations concentriques, et en outre, au bord extrême, des stries radiales très fines. Il est difficile de reconnaître avec certitude le profil de ces disques; je crois pourtant que leur surface ne diffère que très peu d'un plan uni, et que les dessins ne sont dus en grande partie qu'aux démarcations internes. Il existe en tout cas un passage entre ces formes plates et les formes relevées en demisphère (c), lesquelles montrent en général, à l'intérieur, des démarcations tout à fait analogues, ainsi que des stries rayonnantes très fines. Ordinairement aussi, une ou plusieurs lignes de démarcation radiales s'y accusent plus fortement. Les soudures latérales sont fréquentes chez les disques de toutes dimensions, et les grands ont en particulier une tendance à s'unir deux à deux. Dans ces associations la distance des centres est variable. Par la chaleur, portée au degré le plus élevé que permet une lame de verre, les formes hémisphériques éclatèrent quelquefois en trois secteurs égaux; mais, en général, les formes sont indifférentes aux changements de température.

Parmi les formes arrondies, les plus abondantes sont des sphères

lisses (d), qui se soudent de nouveau en nombre très variable et en donnant lieu aux groupements les plus divers, et qui passent à des formes grossièrement polyédriques. Souvent les sphères lisses ne présentent à leur surface qu'un dessin aréolaire délicat; d'autres fois elles deviennent mamelonnées, mûriformes; l'ensemble prend une forme ellipsoïdale, imparfaitement rhomboédrique (e), et enfin on voit aussi beaucoup de rhomboèdres bien limités, qui toutefois ont ordinairement la structure d'agrégats polysynthétiques (g). Fréquemment aussi les agrégats sphériques sont composés d'éléments cristallins; leur surface est couverte, non de mamelons arrondis, mais de saillies rhomboédriques, et par suite leur périphèrie se présente sous la forme d'une ligne dentelée, anguleuse.

Au sujet des agrégats mûriformes, je dois encore faire mention d'une particularité très digne de remarque. Dans le cours de plusieurs centaines d'expériences, et après que la conviction s'était déjà fixée dans mon esprit, que toutes ces formes d'agrégation ont une existence durable, il m'est arrivé deux ou trois fois de croire assister à une véritable transformation des granules mûriformes en rhomboèdres polysynthétiques. Avant tout, il reste bien entendu et absolument certain que le phénomène n'a rien de général; pour l'observer, il faudrait toujours un heureux concours de circonstances. Cela dit, on pourrait supposer (quoique ce ne soit pas probable) qu'une sphère se transforme en rhomboèdre par le fait de la croissance ultérieure; mais ce n'est pas là ce que j'ai cru observer. L'impression que j'ai reçue est celle, non d'une augmentation, mais d'une diminution de grandeur de l'agrégat, et ces deux impressions sont trop différentes pour qu'on puisse s'y tromper. L'action n'avait d'ailleurs rien d'instantané, au moins pour le groupe considéré dans son ensemble; on y reconnaissait au contraire un progrès tranquille, la transformation commençant à un des côtés et s'étendant successivement au groupe entier, à peu près avec la rapidité de l'accroissement cristallin ordinaire. Le résultat final est, qu'à la place des agrégats mûriformes on voit un squelette de rhomboèdres polysynthétiques (f).

Dans la même préparation, toutefois, beaucoup de grains restent arrondis, et à côté d'eux se trouvent aussi, en grand nombre, des rhomboèdres qui ne sont certainement pas le produit d'une transformation, mais qui doivent leur forme à un développement cristallin primordial. En tenant compte de cette circonstance, et en réfléchissant à toutes les conditions dont la combinaison est nécessaire pour qu'un phénomène aussi rare soit saisi sur le fait, on comprendra que sa constatation non équivoque est une des tâches les plus difficiles et les plus laborieuses que l'étude microscopique puisse se proposer. La question dont il s'agit ici a fait un point essentiel de discussion entre les observateurs antérieurs, et ce désaccord trouverait une explication satisfaisante en admettant la transformation à titre de phénomène très exceptionnel. D'un autre côté, d'après les analogies et sous le rapport théorique, ce phénomène n'a rien d'invraisemblable. Mais de pareilles considérations, il faut l'avouer, ne sont pas de nature à lever les doutes que laisse subsister l'observation directe. Moins que tout autre, peut-être, je suis propre à résoudre la difficulté, et le mieux que je puisse faire, par conséquent, est de l'abandonner aux observateurs futurs.

Cherchons maintenant à préciser davantage, conformément aux résultats acquis antérieurement, la phase de développement de ces corpuscules calcaires. Dans quelques cas particuliers la détermination exacte pourra être difficile, à cause des nombreuses formes de passage, et souvent elle restera plus ou moins subordonnée à l'interprétation individuelle; mais les lignes de démarcation générales se laissent établir avec un degré suffisant de certitude.

On est conduit ainsi à rapporter aux cristallites les petits disques, les sphères lisses et les agrégats correspondants, tandis que les agrégats à saillies anguleuses et les rhomboèdres doivent naturellement être classés parmi les cristaux. Il n'y aurait lieu de rapporter les sphères lisses aux globulites, que si nous pouvions les regarder comme parfaitement homogènes à l'intérieur, comme le produit d'une fusion intime de gouttelettes liquides avec arrangement régulier uniforme des molécules. Mais, pour la grande

majorité de ces petits sphéroïdes, cette hypothèse est inadmissible. Elle est contredite, non-seulement par ce que nous pouvons observer de leur mode de formation et par leurs phénomènes de polarisation, mais surtout par leur passage graduel aux formes d'agrégation bien caractérisées et par leurs stries rayonnantes intérieures. Je suis d'opinion, en conséquence, que les sphères lisses doivent être regardées, au moins en général, comme des agrégats d'accroissement, dans lesquels, toutefois, les globulites n'ont subi qu'une transformation incomplète. Dans cette transformation et dans l'accroissement cristallitique ultérieur, c'est tantôt à l'attraction axonale, cristallitique, et tantôt à l'attraction centrale qu'est échue l'influence prépondérante, et par là s'expliquent les différentes formes intermédiaires. Les corpuscules primitifs oscillent ainsi en général, tout comme les formes composées, entre l'état de globulite sphéroïdal et celui de rhomboèdre, tandis que le groupement central influe à son tour, comme élément modificateur, sur la forme spécifique. D'après cela, ces granules calcaires se rapprocheraient le plus, quant au degré d'individualisation, des matières que nous avons distinguées dans les laitiers sous le nom de cristallordes, avec cette différence, que chez ces matières silicatées la forme générale est dominée par l'accroissement suivant les axes maximaux, tandis que chez les sphérules calcaires elle reçoit surtout l'empreinte de l'accroissement central. Les formes discordales sont déjà plus voisines des cristallites proprement dits, car on y voit nettement accusée l'inégalité d'accroissement maximal, telle qu'elle se manifeste, dans le système hexagonal, par le rapport de l'axe principal aux axes secondaires

Les fines stries rayonnantes des petits disques et sphérordes calcaires trouvent dans l'accroissement central une explication naturelle. Il est plus difficile d'assigner avec certitude la cause des points nucléaires et des anneaux concentriques. Nous avons dit plus haut, que la variation continue du degré de concentration des liquides doit influer sur la forme spécifique des particules élémentaires. Or il paraît que cette influence ne se traduit [pas par une modification continue et insensible de la forme, mais

plutôt par un changement périodique, analogue à celui qu'on peut directement observer dans la formation des agrégats. A chaque forme correspond un degré de concentration, variable dans certaines limites; entre ces limites la forme ne change pas, ou ne change que d'une manière inappréciable. Mais les périodes successives doivent, en cas d'accroissement central, s'accuser, suivant des zones concentriques, par de légères différences de densité et de pouvoir réfringent. Des zones d'accroissement analogues déterminent aussi les lignes délicates qu'on voit dans les disques soudés latéralement entre eux.

Une explication spéciale serait enfin nécessaire pour la transformation des agrégats, supposé qu'elle se confirme. D'après notre théorie, l'intensité de l'attraction maximale n'est pas la même ni absolument constante pour tous les globulites, mais elle est influencée par le changement successif de la dissolution. En raison du mélange irrégulier et des courants moléculaires des liquides, la position relative des axes maximaux doit aussi être très différente dans les globulites. Peu à peu seulement les effets de l'attraction, tels qu'ils ont été décrits, se font sentir, et alors les globulites à attraction maximale intense se réunissent en rhomboèdres, les autres en agrégats cristallitiques. Or dans un pareil agrégat, dont la forme dépend surtout de l'attraction centrale, on peut se figurer que l'intensité et la position relative des axes maximaux soient telles, que les progrès de la condensation puissent encore déterminer une correction successive des directions et par suite une transformation de l'agrégat en corps cristallin polyédrique. Ce serait un phénomène analogue à la transformation que nous avons observée précédemment dans les globulites du soufre, et il fournirait un jalon précieux pour la théorie générale de la cristallisation.

Des cristallites proprement dits, à structure axonale bien évidente, ne s'obtiennent pas par la double décomposition du chlorure de calcium et du carbonate d'ammoniaque à basse température. Bien que, d'un autre côté, les faits ne confirment pas l'opinion de M. G. Rose sur l'influence décisive de la chaleur, ses recherches ont pourtant mis hors de doute que, à une température supéri-

eure, le carbonate de chaux se dépose dans un état de condensation plus voisin de l'aragonite que du spath calcaire. On pouvait inférer de là que peut-être il existe, entre certaines limites de température, un état de passage, trouvant son expression dans des formes cristallitiques. Dans tout passage d'une modification à l'autre, les particules calcaires doivent traverser un état d'équilibre, qui présente évidemment les conditions les plus favorables pour la production de cristallites proprement dits.

En suivant ce cours d'idées, j'ai opéré la précipitation du carbonate de chaux à des températures très différentes et dans des solutions diverses, ce qui m'a effectivement donné les formes de passage les plus variées. J'exposerai ici les résultats principaux de ces expériences, en laissant à des recherches plus approfondies le soin de déterminer exactement les conditions dynamiques qui président à la formation de chaque modification particulière.

Je n'ai pas tardé à me convaincre que la différence de température ne doit pas être regardée comme la cause unique de ces modifications, mais que, aussi bien à haute qu'à basse température, la concentration et la proportion relative des liquides mélangés jouent un rôle important dans la production des formes cristallines. C'est ainsi, par exemple, qu'en mêlant ensemble des dissolutions chaudes et concentrées de chlorure de calcium et de carbonate d'ammoniaque, on obtient presque exclusivement des petits cristaux de spath calcaire, tandis que, de dissolutions chaudes et étendues, il se précipite des formes de passage, qui tantôt rentrent plus dans la série du spath calcaire, tantôt plus dans celle de l'aragonite.

Nous commencerons toutefois notre étude par celle des cristallites que fournit, à chaud, une dissolution de carbonate de chaux dans de l'eau chargée d'acide carbonique. La dissolution était préparée sous la pression ordinaire, en faisant passer de l'acide carbonique dans de l'eau de chaux, jusqu'à ce que le précipité formé se fût redissous. On chauffait un verre porte-objet jusqu'à une température déterminée, on y déposait une couple de gouttes de la solution, puis on laissait évaporer à cette même température. Comme l'attraction de surface du verre aurait pu donner lieu à des phénomènes extraordinaires, j'ai aussi évaporé, aux températures convenables, de plus grandes quantités de la solution. Les formes ainsi obtenues étaient en tout semblables à celles qui se déposent sur les lames de verre, mais beaucoup de cristallites sont si délicats et si fragiles, que les préparations faites avec la poudre calcaire sont bien moins instructives que les gouttes évaporées. Ces dernières, lorsqu'on les manie avec précaution, se conservent très bien; le temps seul ne paraît leur faire subir aucun changement. Mais il ne faut pas les couvrir de baume du Canada, celui-ci ruinant en grande partie ces formes délicates, et les rendant d'ailleurs souvent presque invisibles par l'uniformité de réfringence.

L'influence de la température ne se fait sentir qu'entre des limites assez larges; mais, comme l'état de la dissolution change à mesure que le liquide s'évapore et que l'acide carbonique se dégage, on obtient encore ici, dans chaque expérience, une certaine série de formes. J'ai effectué la précipitation à des températures fixes, en montant chaque fois de 5 en 5 degrés, depuis 10 jusqu'à 100° C. Les passages sont très graduels; néanmoins, d'une manière générale, on peut distinguer trois phases: de 10 à 30 degrés, de 30 à 60 degrés, et de 60 à 100 degrés. Toutes ces déterminations se rapportent à une solution fraîchement préparée, pour laquelle on avait employé de l'eau de chaux saturée.

Nous avons déjà parlé plus haut de la matière calcaire qui, dans une pareille dissolution, se dépose à la température ordinaire. Il se forme à la surface et au fond de la goutte des granules de spath calcaire, parmi lesquels on rencontre des modifications tout à fait analogues à celles que donne la réaction du chlorure de calcium sur le carbonate d'ammoniaque, et, en particulier, les formes de passage entre les sphères et les rhomboèdres.

A mesure que la température s'élève, les formes cristallines bien tranchées deviennent de moins en moins nombreuses. Il est à noter toutefois qu'on trouve alors encore assez souvent des petits cristaux rhomboédriques lisses, qui sont très distinctement

composés de rhomboèdres rudimentaires. La fig. II de la Pl. IV comprend encore une couple de ces petits cristaux. Cette figure présente un choix des productions cristallitiques que la solution fournit à des températures entre 30 et 60 degrés. Au lieu des rhomboèdres on obtient de nouveau, en premier lieu, des sphéroïdes et des demi-sphéroïdes, qui montrent un noyau central, et dont les bords sont dentelés, mais sans offrir déjà distinctement, dans ce stade de développement, l'arrangement senaire. Le plus souvent cont des disques plats, sur lesquels on ne voit que des granulations ou des stries très fines, mais où le noyau central est bien reconnaissable. A côté de ces formes arrondies on trouve d'innombrables productions allongées, les unes semblables à des segments semi-lunaires de disques, les autres parfaitement symétriques et rappelant les diatomées par leurs formes et leurs ornements. Les premières ne sont pas, comme on pourrait le supposer, des disques placés sur le côté; et on ne peut guère admettre non plus que les disques aient éprouvé, postérieurement à leur formation, une destruction partielle. Du reste, n'oublions pas combien il est difficile, à un pareil grossissement (800 à 1000 fois), de définir les formes avec exactitude, et combien on doit apporter de réserve dans l'interprétation, surtout quand il s'agit de construire une série d'états de passage. Or, il est incontestable que nous avons affaire ici à des formes de passage, et ce point sera encore confirmé par la suite de nos observations. Quelquefois on voit des triangles à contour bien tranché; ces triangles sont très rarement équilatéraux, et jamais je n'y ai observé une structure trigonale régulière; toujours au contraire ils offraient une ligne médiane bien accusée, à laquelle se rattachaient des stries convergentes, de sorte que le dessin rappelait les formes de certains spirifères. Pour moi il n'est pas douteux que ces triangles nettement limités n'appartiennent à la même série de formes que les segments semi-lunaires.

La fig. III donne une faible idée de la richesse de formes des productions cristallitiques que la solution de carbonate de chaux laisse déposer à une température plus élevée, surtout entre 60 et 80° C. C'est un monde d'étoiles et de fleurs, dont la beauté et

la variété défient l'imagination. Les étoiles offrent ordinairement la division hexagonale; une fois j'ai observé des étoiles à huit rayons, et comme il y en avait plusieurs l'une à côté de l'autre, on ne peut guère expliquer cette disposition octonaire par une perturbation accidentelle. Toutefois, la division senaire est la règle presque constante. La structure interne des étoiles est d'ailleurs très diverse: tantôt elles montrent surtout des granulations concentriques, tantôt des côtes rayonnantes et à relief fortement prononcé. Le noyau est globuleux, et apparaît ordinairement avec éclat, par suite d'un degré supérieur de réfringence. Ici encore, il n'est pas rare de rencontrer des étoiles nettement dimidiées, et une fois j'ai observé une forme telle qu'on la voit au centre de la figure: deux demi-étoiles rattachées à un noyau commun, mais n'ayant pas d'autre point de contact. On est par conséquent forcé de regarder aussi ces demi-hexagones comme des formes d'agrégation ou d'accroissement originales et indépendantes. Parmi les fleurs, j'ai choisi de préférence celles où s'accuse un passage des disques ronds et plats aux agrégats en forme de diatomées ou de feuilles; chez ces derniers, l'accroissement maximal ne s'opère plus suivant des directions hexagonales, mais suivant des directions orthogonales, comme le montrent surtout les agrégats filiciformes. Tout au bord des formes, les corpuscules primitifs présentent quelquefois distinctement un contour arrondi; mais, plus à l'intérieur, et abstraction faite de la côte médiane ordinairement bien prononcée, les détails de la structure ne se laissent pas distinguer.

Les disques ronds et les étoiles indiquent par leur forme et leur structure le système hexagonal: ce sont des agrégats cristallitiques de spath calcaire. Les productions en forme de diatomées et de feuilles de fougère appartiennent indubitablement au système rhombique; dans des conditions de développement parfait, elles seraient devenues des cristaux d'aragonite. Quant aux formes intermédiaires entre ces deux catégories bien tranchées d'agrégats cristallitiques, elles rendent probable qu'il existe aussi pour les plus petites particules, c'est-à-dire dans les directions maximales des globulites, une certaine instabilité, une tendance au passage entre

le système hexagonal et le système rhombique; une pareille tendance est du reste accusée aussi, par les valeurs des angles et par les hémitropies binaires et ternaires, dans les vrais cristaux, et cela non-seulement chez l'aragonite, mais chez beaucoup d'autres substances. Une définition exacte du passage en question restera toutefois impossible, aussi longtemps que le principe mécanique des différents systèmes cristallins n'aura pas été découvert.

Entre les fleurs, les étoiles et les diatomées, nous voyons aussi, dans nos préparations, beaucoup de productions simplement cylindriques, bacillaires, cirriformes, en un mot anologues aux longulites; lesquelles productions, par leurs ramifications et leurs soudures irrégulières, rappellent immédiatement les agrégats calcaires coralloïdes qui, sous le nom de Eisenblüthe, nous arrivent de Hüttenberg en Carinthie et de Eisenerz en Styrie. Les longulites se réunissent, en nombre variable et suivant des directions irrégulières, en fascicules, qui offrent fréquemment un noyau au point de divergence.

De même que les disques ou les étoiles conduisent aux formes allongées phylloïdes, il existe aussi indubitablement un passage de ces dernières aux longulites. Ils appartiennent par conséquent à la série de l'aragonite, et il est probable qu'entre eux et les agrégats filiciformes il y a une relation du même genre qu'entre les sphères centro-radiées, que nous avons décrites précédemment, et les étoiles hexagonales. Je n'ai toutefois rien pu découvrir qui indiquât, chez les longulites, une structure interne, ou même seulement un axe corporel 1). La quantité des agrégats longulitiques est d'autant plus grande, que la goutte a été évaporée à une température plus élevée. Ces formes représentent d'ailleurs le plus haut degré de développement auquel l'aragonite parvient en se déposant de la solution que nous avons étudiée; jamais, dans ces expériences, je n'ai observé de vrais cristaux d'aragonite.

<sup>&#</sup>x27;) Parmi les productions calcaires naturelles, celles qui se rapprochent peutêtre le plus de ces longulites, sont les fines matières filamenteuses figurées par M. G. Rose (l. c., Pl. IV, fig. 5) et provenant d'un lait de montagne de Napustel, près de Kinstein, en Moravie.

De tous ces cristallites calcaires, ceux décrits en dernier lieu, savoir, les longulites, sont les seuls qui présentent une action de polarisation bien évidente. L'examen de corpuscules aussi petits est difficile, surtout lorsqu'ils ne se comportent pas d'une manière uniforme; je crois pourtant pouvoir dire avec certitude que les fleurs, et ordinairement aussi les étoiles, sont complétement isotropes. Chez ces dernières, toutesois, on peut observer un passage sous un double rapport. Premièrement, les étoiles les plus grandes et les plus épaisses, lorsqu'elles ont une position oblique par rapport à l'axe, exercent parfois une légère action sur la lumière; et, en second lieu, même dans les étoiles isotropes, le noyau central montre généralement la double réfraction à un faible degré. A la température ordinaire on n'obtient que des productions doublement réfringentes; les agrégats sphéroïdaux, tels qu'on les voit dans la fig. II, offrent également la double réfraction; de sorte que les noyaux des étoiles sont comme les restes ou les représentants des rhomboèdres ou des sphéroïdes antérieurs. Nous pouvons dire que le noyau résulte d'une croissance cristallordique. Cette différence d'action optique vient à l'appui de l'opinion qui a été énoncée ci-dessus, sur la cause des lignes de démarcation concentriques. Dans les disques plats, où le noyau se réduit à un point, on n'observe aucune trace de double réfraction. Les indices de passage, chez les étoiles, trouvent maintenant une explication facile; la croissance cristalloïdique, généralement limitée au noyau central, pouvant plus ou moins s'étendre au reste de l'étoile. Quelquefois même, l'étoile entière se présente sous la forme d'un agrégat, extrêmement élégant, de petits sphéroïdes.

Les précipités calcaires qu'on obtient, à des températures supérieures, par l'emploi d'autres dissolutions, présentent en général des modifications tout à fait analogues. J'ai examiné encore, en particulier, le précipité que le carbonate d'ammoniaque produit dans le chlorure de calcium, et celui qui prend naissance lorsqu'on fait passer de l'acide carbonique dans de l'eau de chaux. Ces précipités sont d'abord floconneux, tout comme ceux qui se forment à basse température, mais la condensation s'y opère beaucoup plus

rapidement: quand les dissolutions se trouvent à 80 ou 100° au moment du mélange, quelques minutes suffisent pour que la plus grande partie du carbonate de chaux soit déposée au fond du vase sous la forme d'une poudre grenue. Rien de plus simple que d'obtenir de cette poudre des préparations microscopiques durables: aussitôt que le précipité est tombé au fond, on décante le liquide surnageant, on lave le dépôt à l'eau distillée et on le sèche au bain-marie; une très minime quantité de la poudre est alors mêlée sur un porte-objet avec du baume de Canada chauffé, puis recouverte d'une seconde lame de verre, qu'on presse légèrement. Même parmi les cristallites les plus délicats il y en a toujours beaucoup qui restent intacts dans cette opération, et jamais je n'ai constaté de modification subséquente. A titre de contrôle, j'ai aussi toujours examiné le dépôt humide immédiatement après la précipitation.

Dans ces réactions, pas plus que dans le cas étudié précédemment, la température n'a une influence exclusive sur la production des formes; la proportion relative des liquides et leur composition chimique exacte sont des facteurs au moins aussi importants. Quand on opère à chaud sur le chlorure de calcium et le carbonate d'ammoniaque, les dissolutions très concentrées, ainsi que les dissolutions très faibles, fournissent un précipité presque entièrement composé de rhomboèdres. Avec des dissolutions d'une concentration moyenne, on obtient en plus ou moins grand nombre de passage cristallitiques, mais toujours mêlées des formes de beaucoup de rhomboèdres. Dans aucun cas je n'ai observé de cristaux d'aragonite bien conformés. Il n'est pas indifférent que l'une des solutions soit concentrée, et l'autre pas; ni que l'on verse la solution de chlorure de calcium dans celle de carbonate d'ammoniaque, ou réciproquement la seconde dans la première. Toutefois, les différences qui en résultent n'atteignent que la proportion relative des rhomboèdres et des cristallites; et comme la précipitation successive occasionne un changement continu des liquides, il n'est pas difficile, à l'aide de quelques tâtonnements, de saisir, pour un sel ammoniacal de composition donnée, le point où le précipité renferme en abondance des formes cristallitiques.

Pour fixer les idées, je dirai que j'ai toujours obtenu une riche récolte de cristallites en mêlant, dans un tube-éprouvette, des quantités égales de deux solutions, dont l'une contenait 1 partie de chlorure de calcium sur 30 parties d'eau, et l'autre 1 partie de carbonate d'ammoniaque (sesquisel) sur 20 parties d'eau. Lorsqu'on emploie le bicarbonate d'ammoniaque (qui perd d'ailleurs par l'échauffement la plus grande partie de son excès d'acide carbonique), la quantité des cristallites devient plus grande, comparativement à celle des rhomboèdres.

Chaque forme caractéristique ne prend donc naissance, abstraction faite de la température, que dans des conditions de mélange toutes spéciales, difficiles à déterminer. M. Harting a déjà fait remarquer que la nature du vase dans lequel on opère le mélange n'est pas sans influence, et j'ai également observé que les mêmes solutions, mises en présence à la même température et dans les mêmes proportions, donnaient de nombreux cristallites dans un tube-éprouvette, et presque exclusivement des rhomboèdres dans une capsule de porcelaine à fond plat. Ce phénomène singulier s'explique sans doute par la circonstance que, dans le second cas, le mélange se fait trop rapidement, de sorte que les divers états de passage ne peuvent pas se produire.

La fig. I, Pl. V, montre les principales modifications des agrégats cristallitiques que j'ai obtenus par le mélange de solutions chaudes de chlorure de calcium et de carbonate d'ammoniaque. On y retrouve les types fondamentaux de la planche précédente: des sphéroïdes, des étoiles et des agrégats coralloïdes. Les étoiles présentent exactement le même mode de division que celles que nous avons appris à connaître dans les produits vitreux solidifiés. Ordinairement les rayons partent d'une sphère centrale, ou bien l'étoile est placée entre deux sphères; mais d'autres fois, au lieu de la sphère, on trouve au centre une petite rosette, ou bien les branches principales de l'étoile sont unies sans intermédiaire. Les agrégats longulitiques affectent généralement aussi la forme rayonnante avec noyau sphéroïdal; mais ici des ramuscules divergents sortent de deux pôles opposés du sphéroïde. Les grands

faisceaux ont ainsi la même apparence que s'ils étaient maintenus au milieu par un anneau. Le nombre des ramuscules varie: quelquefois le noyau central ne donne naissance de chaque côté qu'à une seule pointe conique, les exemples de branches ternées sont particulièrement fréquents, mais on trouve aussi des cas de ramification très irrégulière. En général, la division primaire est symétrique, c'est à dire, que le nombre des branches primaires est le même en haut et en bas; mais il y a aussi des formes énantiomorphes, et dans les détails, dans les directions et subdivisions, il règne presque toujours de la diversité. Dans les câs où l'on ne peut plus reconnaître au centre un noyau sphéroïdal, on voit quelquefois une division quaternaire régulière, d'où résultent des formes (au côté gauche de la figure) très semblables à celles des cristallites silicatés que nous avons décrits dans un chapitre précédent 1).

A côté des cristallites se trouvent toujours des rhomboèdres bien conformés, et, par analogie avec nos observations antérieures, on peut encore admettre ici un passage entre le rhomboèdre et le sphérorde, passage qui donnerait l'étoile à six rayons dans le cas de croissance cristallitique hexagonale, tandis qu'il conduirait à l'agrégat aragonitique dans le cas d'un développement cristallor dique rhombique. La manière dont s'accomplit la transition d'un système à l'autre mérite d'être remarquée. D'un côté, probablement, elle a lieu par l'intermédiaire de la ramification ternaire: si l'on se représente un rhomboèdre occupant le centre du nœud du faisceau, alors, à chacune des faces de ce rhomboèdre, ou à la normale de cette face, correspondra un accroissement rhombique 2). D'un autre côté, une transition pareille s'observe aussi chez les sphéroïdes et les étoiles, car on voit quelquefois, au lieu des étoiles plates, des agrégats longulitiques rayonnant autour des sphères ou entre elles. Les configurations les plus bizarres se rencontrent, et entre autres des formes qu'on ne peut mieux comparer qu'à des insectes volants.

<sup>1)</sup> Arch. Néerl., T. VI, 1871, Pl. IV.

<sup>1)</sup> Nous rappellerons ici les différences de cohésion qui, sur les faces de clivage du spath calcaire, se manifestent dans des directions différentes.

Tous ces cristallites présentent la double réfraction. Chez les étoiles, l'axe optique est perpendiculaire au plan de leur plus grande extension; l'intensité de l'action lumineuse varie suivant la position, mais je n'ai pas encore trouvé un seul exemple d'une étoile restant obscure dans une position inclinée. C'est là une différence remarquable entre ces cristallites étoilés et ceux que nous avons décrits antérieurement.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution saturée d'hydrate de chaux, on obtient, à basse température (10—20°), un précipité qui est encore primitivement floconneux, mais qui se condense assez rapidement en rhomboèdres et en petits disques ou sphéroïdes. A une température plus élevée, il se forme de nouveau des cristallites. Quand la solution est bouillante, il s'en sépare un précipité à grains excessivement fins, dont la forme ne peut être reconnue avec certitude, même au plus fort grossissement du microscope; je crois toutefois qu'ils sont rhomboédriques.

La fig. II, Pl. V, représente, à un grossissement de 800 fois, les cristallites qui se déposent à une température de 50 à 80° C. Beaucoup de formes ressemblent de nouveau parfaitement à certains cristallites des laitiers. Une particularité digne d'attention est le cadre rectangulaire extrêmement fin qui entoure fréquemment les productions en forme de diatomées, et qui doit probablement être regardé comme analogue à l'auréole des cristallites des laitiers. L'étranglement net, qu'on voit souvent au milieu des agrégats, rappelle la trace nette de l'hémitropie dans beaucoup de cristaux de spath calcaire. Les formes sont trop arrondies pour qu'on puisse décider, sans incertitude, jusqu'à quel point elles ont reçu l'empreinte du système hexagonal ou du système rhombique. Plusieurs d'entre elles, il est vrai, semblent offrir une division rhombique évidente; mais il très facile de se tromper à cet égard, quand il s'agit d'objets si petits et qu'on ne voit distinctement que suivant une certaine zone. En général, toutefois, le développement aragonitique paraît être prédominant. Comme cidessus, tous ces cristallites jouissent de la double réfraction.

Dans ce mode de production du carbonate de chaux, la concentration de la dissolution conserve son influence sur la forme du produit. Avec l'eau de chaux très étendue on obtient, à une température supérieure, un précipité qui consiste en flocons sphériques très fins, analogues à ceux que nous avons appris à connaître parmi les silicates (Voir. Pl. II et III). Dans le liquide ces flocons persistent assez bien; mais pendant la dessiccation ils se condensent en petits agrégats étoilés ou en rhomboèdres. On ne peut donc pas mettre ce précipité, comme ceux dont il a été question plus haut, sous la forme de préparations microscopiques durables.

Analyser avec précision les conditions qui déterminent le carbonate de chaux à prendre telle ou telle forme, et examiner jusqu'à quel point ces conditions peuvent se compléter ou se suppléer mutuellement, est une tâche qui met à une rude épreuve la puissance de travail et le talent d'observation de l'investigateur. Les détails que j'ai communiqués suffisent tout au plus à donner une idée générale de l'excessive sensibilité de ce corps à de légères modifications physico-chimiques de l'agent dissolvant.

D'après notre manière de voir, le polymorphisme doit être attribué à des modifications de l'action dynamique réciproque entre la substance qui se solidifie et le magma ou le menstrue ambiant. Ces modifications peuvent être purement physiques, ou bien prendre la forme de réactions chimiques; l'état thermique de la dissolution peut ainsi avoir une influence analogue à celle qu'exerce la présence ou l'absence, dans cette dissolution, de l'un ou l'autre corps étranger; lorsque les tendances cristallines sont instables, le plus léger changement physico-chimique peut devenir décisif pour la forme qui prend naissance. A ce point de vue, il s'établit de la manière la plus simple un accord intime entre les expériences et les déductions de M. G. Rose et de M. Harting, les recherches plus récentes de M. Becquerel et de M. H. Credner, et la théorie ancienne de Hauy.

En ce qui concerne l'action des sels étrangers, mes recherches sont encore peu nombreuses. La strontiane paraît sans doute exercer une influence notable sur la forme des particules calcaires; mais elle est loin de déterminer invariablement la modification rhombique. Une dissolution qui contenait du carbonate de chaux et du carbonate de strontiane ne m'a pas fourni de cristaux d'aragonite bien distincts, ni à basse ni à haute température; toutefois, la formation d'agrégats longulitiques fut sensiblement favorisée par la présence de la strontiane.

Les études cristallogénétiques peuvent aussi servir à renouveler ou du moins à préciser nos idées sur la structure et le mode de formation des matières calcaires naturelles. Certaines concrétions calcaires, une variété particulière de lait de montagne, ou d'autres productions analogues, d'un intérêt purement local, trouveront peut-être une analogie frappante dans telle ou telle forme caractéristique des cristallites que nous avons décrits. Mais une question plus importante est celle de savoir si la précipitation cristallitique a joué un rôle dans la formation des roches calcaires proprement dites, et jusqu'à quel point nous pouvons et devons expliquer la structure microscopique de ces masses par de pareils états de développement imparfait du carbonate de chaux.

Laissant de côté les roches calcaires oolithiques, dont les éléments globuleux doivent probablement être regardés comme des produits d'accroissement cristalloïdique, et rapprochés à ce titre des sphéroïdes dont nous avons reconnu et examiné la formation dans les dissolutions froides, nous considérerons ici principalement les corpuscules tant étudiés de la craie. Je supposerai connus les beaux travaux qu'ont publiés sur ce sujet Ehrenberg, G. Rose, Link et, plus récemment, Huxley, Sorby, Haeckel, Gümbel etc., et je me bornerai à signaler brièvement les points de vue qui, d'après mes expériences synthétiques, me paraissent mériter une considération spéciale ou demander un examen plus approfondi. Il ne m'appartient pas d'émettre dans ces matières un avis formel, attendu que je n'ai étudié au microscope qu'un petit nombre de sédiments calcaires naturels, et que je ne possède aucune observation directe sur les dépôts qui se forment dans les profondeurs de nos mers actuelles.

La question la plus importante est relative aux productions calcaires décrites sous le nom de Coccolithes ou de Coccosphères, et qui,

retirées d'abord des mers profondes, en association avec cet être muqueux auquel on a donné le nom de Bathybius, ont été retrouvées ensuite par M. Gümbel dans des dépôts littoraux et dans les roches calcaires les plus diverses. Tous ceux qui connaissent les Coccolithes par les figures de M. Huxley ou de M. Haeckel, doivent être frappés de la grande ressemblance de ces formes avec les petits disques qui se précipitent, dans des circonstances favorables, de toutes les solutions calcaires froides (b, c, fig. I, Pl. IV). J'ai indiqué précédemment que la production de ces disques ou agrégats hémisphériques est favorisée par la présence dans le magma d'un corps pectineux (gélatine), et j'ai aussi déjà fait servir de pareilles formes à l'explication du problématique Eozoon canadense (Arch. néerl., T. V, 1870, p. 170). Quant à ce dernier, une caractéristique morphologique plus exacte de ce qu'on décore de ce nom me paraît absolument nécessaire. Les figures et les échantillons qu'on a habituellement l'occasion de voir se laissent interpréter tantôt comme des groupements dendritiques de cristallites calcaires, tantôt comme des agrégats coccolithiformes, tandis que d'autres spécimens ont une structure qui rappelle celle des grands foraminifères du genre des nummulites. sont mieux connus dans leurs caractères Les Coccolithes

morphologiques; mais, si j'ai bien compris les écrits des savants nommés ci-dessus, l'opinion paraît prévaloir que ces petits disques constituent avec le Bathybius une unité organique complexe, et que les Coccolithes doivent leur forme précisément à l'organisation spécifique de ce protiste, à l'activité vitale du Bathybius. Cette opinion me semble encore avoir besoin de preuves nouvelles, ou plutôt, en considérant la forme cristallitique des petits disques, je suis porté à regarder comme plus probable une autre explication. Je laisse de côté la question de savoir si les Coccolithes ont bien une signification physiologique pour le Bathybius, s'ils appartiennent au mucus comme la coquille à l'huître, ou si l'on ne doit pas plutôt y voir des productions étrangères, parasitiques, comparables aux perles qu'on trouve dans l'huître perlière. Il est certain que leur formation et leur accroissement dépendent de la

matière organique, au moins en ce sens que celle-ci fournit l'acide carbonique qui détermine la chaux à se séparer de l'eau de mer; et les coccolithes, en tout cas, ont pour le mucus cette utilité, qu'ils le retiennent au fond de l'eau par leur pesanteur spécifique plus considérable. Mais, quoi qu'on pense à cet égard, la forme des Coccolithes me paraît trouver son explication la plus simple dans un phénomène purement inorganique, dans l'activité cristalline du carbonate de chaux. A ce point de vue, les petits disques ne devraient pas être mis en parallèle avec la coquille des mollusques, considérée dans son ensemble, mais avec les corpuscules primitifs qui composent cette coquille; et de même que l'huître ne peut être rendue responsable de la forme des grains spathiques ou aragonitiques de son test, le Bathybius me paraît aussi passablement innocent, comme organisme, de la forme particulière des Coccolithes.

Le fait que les disques renferment encore de la matière organique dans leur intérieur n'est pas en contradiction avec cette manière de voir, puisque ce sont en tout cas des agrégats, qui ont pris naissance et se sont accrus au sein du protoplasma. Les disques simples, plats (Discolithes), correspondent directement aux formes les plus ordinaires dans les précipités artificiels que nous avons ici en vue; mais les remarquables disques doubles, les "boutons. de manchettes" ou Cyatholithes, y trouvent aussi leurs analogues. Je rappellerai seulement l'étoile qui occupe à peu près le centre de la fig. III, Pl. IV, ainsi que les agrégats (fig. I, Pl. V) formés, comme il a été dit, d'une étoile comprise entre deux sphères. Le trait de ressemblance le plus frappant consiste dans la soudure latérale en forme d'hémitropie, qui paraît être aussi fréquente chez les Coccolithes que chez les disques artificiels. Si, en dépit de cet accord général, les corpuscules calcaires océaniques présentent encore certaines particularités qui leur sont propres, il faut en chercher la raison dans l'excessive sensibilité du carbonate de chaux, et songer que la solution synthétique complète du problème exigerait la connaissance et la reproduction tout à fait exactes des conditions physico-chimiques qui ont présidé à la formation de ces corpuscules. Du reste, dans les détails de leur forme, les

Coccolithes diffèrent aussi beaucoup entre eux; et si l'on y voit dominer, contrairement à ce qu'on observe dans la plupart des précipités calcaires artificiels, un type général, une phase déterminée de l'évolution morphologique, le fait s'explique par l'uniformité presque absolue des conditions de température et de constitution du milieu, et aussi par la nature très constante, selon toute probabilité, de la réaction chimique qui a donné lieu à la séparation du carbonate de chaux.

Le résultat de nos observations conduirait donc à remettre en honneur, mutatis mutandis, l'opinion d'Ehrenberg, qui, lui aussi, a considéré les corpuscules de la craie comme des "cristalloïdes." Si cette opinion est confirmée par les recherches ultérieures, il faudra renoncer à classer ces petits disques et sphéroïdes, à titre de "restes organiques" proprement dits, dans une même série avec les animaux et les plantes fossiles!).

Dans la craie, et probablement dans la plupart des roches calcaires, les éléments sont du reste loin de présenter autant d'unisormité que cela paraît être le cas pour les Coccolithes bathybiens. On y voit des petits disques, des sphéroïdes et des granules très divers, qui se laissent bien tous réunir, sans contrainte, sous la rubrique "cristallites", mais dans lesquels il n'est ordinairement plus possible de reconnaître le type caractéristique des Coccolithes récents. Ce qui domine, ce sont les "anneaux" d'Ehrenberg, à l'intérieur desquels, toutefois, adhère encore le plus souvent un petit disque plat. Des disques à plusieurs anneaux concentriques sont, d'après les observations que j'ai faites jusqu'ici, au moins très rares. Par contre, dans plusieurs variétés de craie, on trouve presque exclusivement des disques entièrement plats, sans bourrelet marginal. M. Sorby a déjà fait la remarque que tous les corpuscules de la craie ne se laissent pas identifier avec les Coccolithes récents; il regarde les formes anomales, au moins en partie, comme des espèces éteintes.

<sup>&#</sup>x27;) M. Harting s'est beaucoup occupé, dans ces derniers temps, de la reproduction artificielle de pareilles formes "organiques"; on peut espérer que les résultats de ces importantes recherches synthétiques ne tarderont pas à être publiés.

### SYSTÈMES AGRONOMIQUES DE LA NÉERLANDE.

PAR

#### W. C. H. STARING.

Dans le Tome IV, 1869, p. 375, et le T. V, 1870 p. 440 des Archives, M. le Dr. Hartogh Heys a donné l'étendue des terrains géologiques de la Néerlande, mesurée sur ma Carte géologique par le planimètre polaire d'Amsler. Il a bien voulu prendre la peine d'appliquer cette même méthode à la Carte Agronomique que j'ai publiée l'année passée chez le lithographe Smulders à la Haye, et je m'empresse de communiquer ici le résultat de ces mesures.

Comme j'ai distingué sur cette Carte les divers systèmes qui dominent dans l'agriculture néerlandaise, j'exposerai ici en peu de mots les principaux traits qui les caractérisent. En outre, j'ai pu compléter les mesures de M. Hartogh Heys, par les données statistiques sur l'étendue des terres incultes et des bois dans chaque province, données extraites de l'Exposé de la situation de l'Agriculture Néerlandaise que je publie annuellement sous les auspices du Ministre de l'intérieur.

Les terres incultes de la Néerlande se composent de bruyères, de tourbières, de sables volants, de dunes maritimes, et, autour des îles de la Hollande méridionale et de la Zélande, de quelques alluvions maritimes. Presque tous les lacs et les marais sont impropres à être mis en culture, sauf ceux du Limbourg et quelques autres du terrain diluvien, qui ne sont que des dépressions au

milieu de bruyères, dont on n'a pas encore su faire écouler les eaux pluviales.

On trouvait, en 1870, en

```
Groningue... 33 000 H. de terres incultes et 2 200 H. de lacs et de marais
                                     " 14 900 " " "
Frise....
             34 000 "
Drenthe .... 100 000 "
Overijssel.... 101 500 "
                                     " 3 400 "
Gueldre..... 129 000 "
                                 " " 3 600 "
Utrecht..... 15 000 "
                                     " 2 500 "
Hollande sept. 32 400 "
                                 " " 26 500 "
Hollande mér. 13 000 " "
                                 " 31 300 "
                                                 W. #
Zélande..... 12 400 "
                                     " 7 000 "
Brabant sept. 144 000 "
                                     7700 "
Limbourg . . .
                                        8 600 "
             54 200 "
```

Néerlande 668 500 H. de terres incultes et 95 500 H. de lacs et de marais

Ces 668 500 Hect. de terres incultes, avec les 8600 Hect. de marais du Limbourg, seront mentionnés par la suite séparément; mais le reste des lacs et marais, c'est-à-dire 86 900 Hect., est réparti parmi les divers systèmes.

Les dunes maritimes incultes occupent 43,800 Hect. On les trouve sur les îles du Zuyderzée: 260 Hect. à Rottum, 4800 Hect. à Schiermonnikoog et Ameland, 28 200 Hect. à Vlieland, Terschelling, Texel et sur la côte de la Hollande septentrionale, avec 8300 Hect. sur celle de la Hollande méridionale et des îles de Voorne et Goêrée, et 2200 Hect. en Zélande. Le quart de cette étendue, ou 11 200 Hect., fait partie du domaine de l'état, dont 2800 Hect. à Texel, 2100 Hect. entre le Helder et Egmond, 4700 Hect. dans la commune de Wassenaar près de la Haye, 1100 Hect. sur l'île de Schouwen et 500 Hect. sur celle de Walcheren.

Les sables volants de l'intérieur, sur le terrain diluvien, se couvrent peu à peu de bois de Pin sylvestre.

La plupart des bruyères servent de pâturage aux moutons et à récolter de la litière pour l'agriculture du système triennal. J'ai ainsi dû comprendre la plus grande partie des terres incultes, à l'exception des dunes maritimes, dans le système triennal. Parmi ces terres il y a des tourbières hautes, non appropriées

encore à l'extraction de la tourbe, qu'on utilise par l'écobuage à la culture du sarrasin. On en trouvait en 1870:

```
1500 Hect. en Groningue

900 , , , Frise

5900 , , Drenthe

1500 , , Overijssel

1300 , , Brabant septentrional

1600 , , Limbourg
```

Soit 11 700 Hect. en Néerlande, dont on évalue la récolte annuelle à une valeur d'un million de florins.

Les bois et plantations d'arbres et de futaie occupent à peu près 225 000 Hect. Les bois se trouvent sur le terrain diluvien, disséminés parmi le système triennal; les plantations aux bords des chemins, autour des fermes, et très souvent comme démarcations des champs et des prairies. On trouve en

Groningue 650	Hect	.de	bois	et	de	plantations
Frise 6 100	77	77	n	"	77	n
Drenthe 5 500	77	<b>77</b>	n	<b>77</b>	"	<b>"</b>
Overijssel 15 600	77	n	n	77	<b>77</b>	n
Gueldre 71 600	"	27	<b>77</b>	"	27	n
Utrecht 15 000	<b>77</b>	77	77	"	<b>77</b>	??
Hollande septent 7 000	77	17	n	<b>77</b>	<b>77</b>	<b>?</b> 7
Hollande mérid 15 000	77	77	n	"	"	n
Zélande 4 300	77	<b>77</b>	"	n	<b>77</b>	n
Brabant septent 60 000	77	<b>77</b>	77	77	<b>?</b> 7	<i>7</i> 7
Limbourg 24 300	n	77	77	<b>77</b>	27	<b>,</b> n

1. Les prairies naturelles couvrent à peu près un sixième de la superficie de la Néerlande. Elles se trouvent sur les alluvions marines et les tourbières basses des provinces limitrophes de la mer, et sur les alluvions fluviatiles des autres provinces. Une partie reçoit des engrais et sert à l'alimentation des vaches laitières et à l'engraissement des bœufs et des moutons; l'autre partie sert à la production du foin pour le commerce. Le système occupe, en:

Groningue
Frise
Drenthe, environs de Meppel 900 "
Overijssel
Gueldre
Utrecht
Hollande septentrionale
Hollande méridionale
Zélande, dans l'île de Schouwen 3 200 "
Brabant septentrional
Limbourg 6 800 "
En Néerlande p. c.: 640 100 Hect.

Sur les terres légères, sablonneuses, du diluvium, on trouve les deux systèmes suivants: l'assolement triennal et la culture flamande.

2a. Dans l'assolement triennal, sur le sable diluvien et an pied des dunes maritimes, deux tiers des terres labourées sont occupés par du seigle, et un tiers par du sarrasin. Les prairies ne reçoivent point d'engrais, et on ne peut se passer de terres incultes, pour y récolter de la litière et nourrir des moutons. Le système fondamental, toutefois, est presque partout modifié, souvent même méconnaissable. Dans les tourbières épuisées de combustible de la Groningue, on trouve la culture en lignes des céréales d'été, et la moitié des terres labourées est occupée par la culture de pommes de terre pour les fabriques de fécule. Dans le Twenthe, en Overijssel, le seigle prédomine et n'alterne que tous les cinq ou six ans avec le sarrasin; tandis que dans le Gooiland, en Hollande, le sarrasin occupe les deux tiers du sol. En Gueldre et dans le Meijerij du Brabant septentrional, le système se change peu à peu en culture flamande. Ce système triennal contient ainsi des terres labourées et des prairies, en même temps que des terres incultes, des bruyères (b) et quelques tourbières hautes, qu'on exploite en partie par l'écobuage (t).

### Il occupe en

```
43 000 H. de champs et 32 700 H. de terres incultes bet !
Groningue. .....
                  60 400 # #
                                   * 29 200 * *
Frise .. .....
         .. .... 159 900 # #
                                    " 100 000 "
                                                              bett
Drenthe
Overyssel. . . . . . . 156 300 " "
                               " " 101 500 "
                                                              b et i
Gueldre. . . . . . . 130 300 / /
                               # # 129 000 #
Utrecht ...... 30 700 # #
                               " " 15 000 " " " "
                                   " 4100 " "
e Goorland.....
                                                              b
                   1 200 "
le pied des dunes
 en Hollande sept. 13 300 "
                  5 000 #
en Horlande mérid.
et dans l'île de
   Schouwen....
                     700 " "
Brabant , ..... 172 000 " "
                                    " 136 400 "
                                                              å et!
                                                              bett
                                    # 61 300 #
Lambourg . .... 74 800 *
```

en Nécrande p. c. 847 600 H. de champs et 609 200 H. de terres incultes

26. Le système fiamand, qu'on rencontre sur le sable campinien ou diluvien du Brabant septentrional et de la Flandre Zélandaise, est dérivé du système triennal. C'est une culture très intense. Les champs, mis en billons, sont très soignés, et occupés pour la moitié par du seigle. On achète des engrais et du foin, et on cultive beaucoup de plantes fourragères, entre autres, des carottes en culture dérobée. Les prairies permanentes sont bien fumées.

Dans la Flandre Zélandaise ce système occupe 4600 Hect. de terres labourées et de prairies, et en Brabant 86 900 Hect. de champs avec 7500 Hect. de bruyères; dans la Nécrlande entière, par conséquent, 99 000 Hect. de terres cultivées et non cultivées.

Les quatre systèmes qui suivent se trouvent sur les terres argileuses des alluvions marines ou fluviatiles, et sur l'argile 1 diluvienne, ou le limon hesbayen du Limbourg.

- 3a. On rencontre une culture de céréales sans jachère et, à peu près, sans produits industriels, le long des bords de l'IJssel et de la Meuse et sur l'argile diluvienne du Limbourg. C'est ordinairement un assolement de six ans, dont deux tiers sont occupés par des céréales et la moitié par des céréales d'hiver. On trouve cultivés suivant ce système: en Overijssel 4700 Hect., en Gueldre 333 000 Hect., et dans le Limbourg 50 700 Hect. avec 1500 Heet, de marais et de terres incultes.
- 36. Une semblable culture de céréales, mais avec jachère, du colza et du lin, occupe les allavions marines de Groningue, de la Frise et de la Hollande septentrionale et méridionale. C'est

un assolement de cinq ans, avec prépondérance de céréales d'été, et un cinquième seulement produisant du froment. Très souvent ce système est modifié: la jachère est abandonnée et on alterne avec un pâturage d'un an ou de plusieurs années. Ce système occupe en

Groningue...... 137 600 Hect. Frise . . . . . . . . . . . . . 62 200 " Hollande sept...... 31 100 " Hollande mérid...... 2 900 "

en Néerlande p. c. 233 800 Hect.

4ª. La culture du froment se trouve sur les alluvions du Rhin et de la Meuse ainsi que dans quelques polders de la Hollande méridionale. C'est un assolement de sept à huit ans avec jachère, du colza et, depuis quelques années, des betteraves; la moitié est occupée par le froment. Ce système comprend en

Gueldre ......... 81 100 Hect. Utrecht ...... 44 100 " Hollande mérid.. 58 200 " Brabant..... 9 600 " en Néerlande 193 000 Hect.

4<sup>b</sup>. La culture Zélandaise du froment occupe les alluvions marines des îles de la Hollande méridionale, de la Zélande · et du Brabant septentrional. Un assolement de sept ou de huit ans, avec jachère, porte, pour la moitié du sol environ, du froment, et pour le reste de la garance, du colza, du lin et, principalement dans le Brabant, des betteraves. On trouve cultivés suivant ce système en:

Hollande méridionale... 84 600 Hect. Zélande...... 161 500 " Brabant septentrional... 16 000 " en Néerlande p. c. 262 100 Hect.

4°. Les polders récemment desséchés ou endigués, situés sur des alluvions marines, et très fertiles, sont exploités par une culture rapace et épuisante. On suit assolement un irrégulier, de colza, d'avoine et de fèves etc., avec fort peu d'engrais ou très souvent absolument sans engrais. Le système se change, après un laps de temps d'une vingtaine d'années à un siècle, en culture de céréales, culture de froment et culture zélandaise, ou en prairies naturelles. Cette culture rapace occupe maintenant en:

Groningue..... 2 800 Hect. Utrecht..... **60**0 *w* Hollande sept... 30 400 " Hollande merid.. 3 000 " Zélande . . . . . . . . en Néerlande 36 800 Hect.

La culture maraîchère pour le commerce, surtout pour le marché de Londres, occupe 5100 Hect. dans la Hollande septentrionale et 3300 Hect. dans la Hollande méridionale.

Enfin il m'a été impossible de distinguer, des systèmes généraux d'agriculture, les cultures suivantes, qui s'y trouvent disséminées. On évalue à environ

- 20 200 Hect. l'espace occupé par les jardins et par les cultures maraîchères de chaque ville dans toute la Néerlande;
- 20 000 , de vergers,
- 19 000 , occupés par la culture du tabac, aux environs de Nijkerk, Amersfoort, Rhenen, Wageningen, Arnhem, et dans le Betuwe;
- 14 000 , par celle du chanvre dans l'Alblasserwaard et le Krimpenerwaard;
  - 150 " par celle du houblon aux environs de Heusden;
  - 200 , par celle des fleurs bulbeuses aux environs de Harlem, et des plantes médicinales près de Noordwijk.

En résumant, on trouve que les systèmes agronomiques de la Néerlande occupent les nombres d'hectares suivants:

Étendue de la Néerlande 3289000 Hec	t.
Culture maraîchère 8 400 "	
Culture des polders	
Culture zélandaise	
Culture du froment	
Culture de céréales sur les alluvions marines233 800 "	
———	
Terres incultes	
Culture de céréales sur les alluvions fluviatiles Champs et prairies 88 700 Hect.	
99 000 "	
Terres incultes	
Champs et prairies 91 400 Hect.	
Culture flamande	
Terres incultes	
Champs et prairies 847 600 Hect.	
Assolement triennal	
Prairies naturelles	
Bois et plantations d'arbres 225 000 "	
Dunes maritimes. 43 800 Hec	t.

# ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

## Sciences exactes et naturelles.

### SUR L'INFLUENCE

QUE LA

## TEMPÉRATURE EXERCE SUR LE POUVOIR ROTATOIRE DE L'ACIDE TARTRIQUE ET DES TARTRATES,

F. W. KRECKE, 27 JUN 75

Dans la longue série des matières organiques. Il ven a quelques-unes qui sont douées de la faculté singulière de faire tourner le plan de polarisation des rayons lumineux.

Biot découvrit cette propriété, en 1815, dans divers liquides, entre autres dans l'essence de térébenthine. Il remarqua, plus tard, que les mêmes lois qu'il avait trouvées pour le quartz 1) sont aussi valables, avec quelques modifications, pour l'essence de térébenthine et d'autres liquides organiques.

Les lois que suivent la plupart des matières organiques sont les suivantes:

- 1º. La rotation, produite par un liquide sur le plan de polarisation, est proportionnelle à la longueur du chemin que les rayons lumineux doivent parcourir dans le liquide.
- 2°. Dans des mélanges de substances douées de pouvoir rotatoire et de substances inactives, qui n'exercent aucune action chimique sur les premières, la rotation est proportionnelle à la quantité de la substance active.

<sup>1)</sup> Mémoires de l'Institut, 1819, tome II, p. 41.

- 3°. Lorsque plusieurs colonnes liquides sont superposées sur le chemin des rayons lumineux, la rotation totale est égale à la somme algébrique des rotations particulières à chacune d'elles.
- 4°. L'angle de rotation correspondant aux différentes couleurs simples est, à peu près, en raison inverse du carré de la longueur des ondes lumineuses.

L'acide tartrique ne suit pas les lois de Biot, et fait spécialement exception à la seconde et à la quatrième loi. Biot et MM. Pasteur et Arndtsen ont étudié l'acide tartrique sous ce rapport et ont trouvé des anomalies remarquables. Cependant nous sommes encore loin de connaître tous les phénomènes que présente l'acide tartrique, et trois points en particulier sont restés indécis, savoir:

- 1º. Si l'anomalie, que l'acide tartrique offre à la température ordinaire, se montre aussi à une température plus élevée.
- 2°. Si les tartrates présentent les mêmes anomalies que l'acide tartrique libre.
- 3°. Si les tartrates suivent la loi des rapports simples (Voir Arch. néerl., tome VI, p. 354 suiv.)

Les recherches que j'ai faites ont eu pour but principal de résoudre autant que possible ces trois questions.

I.

#### Méthodes d'observation.

Pour les observations optiques, j'ai suivi la méthode de M. Gernez 1), modifiée à certains égards et, entre autres, de manière qu'il fût possible d'opérer à des températures différentes (fig. 1, Pl. VI).

Comme source lumineuse, je mé suis servi soit de la lumière du soleil réflétée par un porte-lumière B, — soit d'une flamme à gaz de M. Bunsen, dans laquelle était introduite une petite cuillère de platine renfermant du chlorure de sodium, et qui donnait une lumière intense monochromatique correspondant à la raie obscure D du spectre solaire. La lumière était polarisée par un prisme de Nicol C, et traversait alors la colonne du liquide,

<sup>1)</sup> Annales de l'école normale supérieure. Tome I, p. 1.

contenue dans un tube de verre muni d'une tubulure, de sorte qu'on pouvait introduire dans le liquide un thermomètre H, qui en faisait connaître la température. Ce tube était renfermé dans une étuve à air G, susceptible d'être chaussée par un bec à gaz R ou resroidie par de la glace ou par un mélange résrigérant.

La lumière polarisée atteignait ensuite l'analyseur I, qui était un second prisme de Nicol, pouvant tourner sur son axe, et dont la position était indiquée par un vernier K, jouant le long d'un cercle gradué I. Ce cercle était divisé en demi-degrés, et au moyen du vernier on distinguait les minutes. La lumière tombait enfin sur la fente d'un spectroscope N, O, P, dans lequel l'observateur voyait ou la ligne jaune du sodium, ou le spectre solaire, selon qu'il employait la lampe à sel marin ou la lumière du soleil.

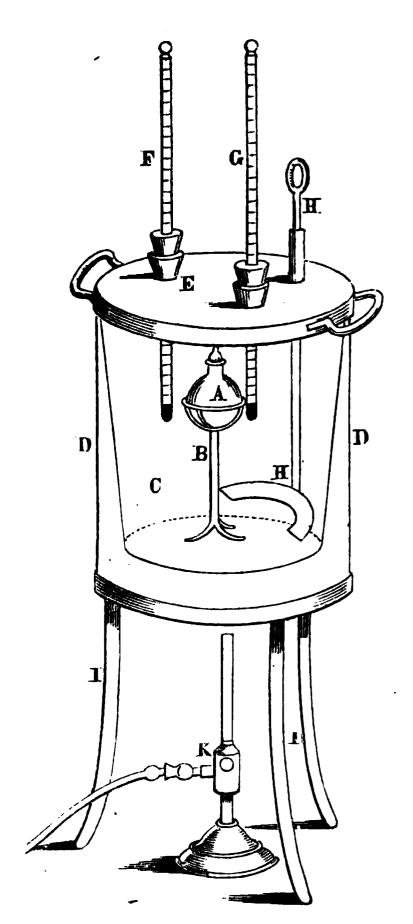
Lorsqu'on commençait les observations, le tube qui contenait le liquide était enlevé. Alors on tournait l'analyseur, jusqu'au point où la lumière était totalement éteinte ou avait un minimum d'intensité, c'est-à-dire jusqu'au point où les axes optiques des deux prismes Nicol faisaient un angle droit. Le tube était ensuite remis à sa place, et, lorsqu'on observait avec la lumière monochromatique, on tournait l'analyseur de manière que la lumière fût de nouveau éteinte. La différence entre ces deux positions donnait la rotation du plan de polarisation =  $\varrho$ 

Dans les observations avec la lumière du soleil, après avoir observé lé point d'extinction des rayons lumineux, on tournait l'analyseur jusqu'à ce qu'on vît une bande noire traverser le spectre solaire, et on faisait coïncider cette bande avec les différentes raies du spectre, en observant chaque fois la position du vernier.

La différence de cette position avec la première donnait chaque fois la rotation du plan de polarisation.

Des trois méthodes pour déterminer le poids spécifique des liquides, la seule dont on puisse se servir pour les solutions à une température élevée, c'est la méthode du flacon. Les deux autres ont l'inconvénient que la dissolution doit être contenue dans un

vase ouvert, où une partie de l'eau s'évapore, et où par conséquent la dissolution ne peut pas conserver sa concentration primitive. Dans la méthode du flacon, au contraire, la dissolution, n'ayant de communication avec l'air que par le trou du bouchon, n'est exposée qu'à une évaporation très minime qu'on peut négliger; la méthode est facile à exécuter et donne des résultats très satisfaisants.



Le flacon A était mis dans un anneau supporté par un trépied B. Celui-ci était placé dans un gobelet C, rempli d'eau à une hauteur telle, qu'une partie du bouchon y plongeait.

Le gobelet était introduit dans un cylindre de cuivre DD, où il reposait sur une mince couche de sable, tandis que l'espace entre le gobelet et le cylindre était aussi rempli de sable. Le cylindre pouvait être fermé par un couvercle de cuivre E à deux anses. Dans le convercle il y avait trois ouvertures, par deux desquelles des thermometres F et G plongeaient à des profondeurs différentes dans l'eau. La troisième laissait passer une tige H, munie par en haut d'un anneau et par en bas d'un disque semiannulaire, de sorte qu'en mouvant la tige on pouvait agiter

l'eau dans le gobelet. Le cylindre de cuivre reposait sur un trépied I et pouvait être chauffé au moyen d'un bec à gaz de Bunsen K. Avec quelque habitude, on parvenait à régler la flamme de

### F. W. KRECKE. SUR L'INFLUENCE QUE LA TEMPÉRATURE, ETC. 101

façon que la température de l'eau contenue dans le gobelet, et de la solution dans le petit flacon A, restait constante pendant un temps assez long.

A l'aide de cet appareil on détermina, à une même température:

- 1°. Le poids du flacon vide  $= \alpha$ .
- 2º. Le poids du flacon rempli d'eau distillée  $= \beta$ .
- 3º. Le poids du flacon rempli de la dissolution à examiner  $= \gamma$ . Le poids spécifique  $\delta$  du liquide est alors exprimé par la formule:

$$\delta = \frac{(\gamma - \alpha) \Delta}{(\beta - \alpha)},$$

dans laquelle  $\Delta$  désigne le poids spécifique de l'eau à cette température. Cette valeur fut empruntée aux tables de Despretz 1).

II

Influence que la température exerce sur le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide tartrique.

Biot <sup>2</sup>) a déjà constaté que le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide tartrique change avec la température; il reconnut que, pour des températures entre + 6° et + 26°, la formule ( $\varrho$ ) = A + Be, dans laquelle A et B sont constants pour une même température, tandis que e représente la quantité d'eau, exprime le pouvoir rotatoire moléculaire pour des dissolutions de concentration diverse; de même il trouva que dans cette formule, pour les rayons rouges, le coefficient B ne subit aucun changement avec l'augmentation de température, mais conserve toujours la valeur de + 14°,3154, tandis que le coefficient A change avec elle, de sorte qu'il est à 6° = - 2°,23873, et devient nul entre 22° et 23°, pour prendre la valeur + 0,31739 à la température de 26°.

Autant que je sache, ce sont là les seules déterminations qui

<sup>1)</sup> Annales de Chimie et de Physique, III série, t. XXI et XXII.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Méthodes mathématiques et expérimentales pour discerner les mélanges chimiques. Mém. de l'Inst. de France, t. 15, p. 208.

102 F. W. KRECKE. SUR L'INFLUENCE QUE LA TEMPÉRATURE, ETC.

	Résultats	des	Observations	du Pouvoir	rotatoire	spécifique de	l'acide	tartrique.	
.O en	Acide tartr.	tr. 40 p. c. Eau	а 60 р. с.	Acide tartr.	ir. 20 p. c. Eau	1 80 р. с.	Acide tartr.	tr. 10 p. c. Eau	1 90 р.с.
intarèqmeT	Rotation observée ψ (degrés)	Poids spécifique 3	Pouv. Rot. spéc. [φ] (degrés)	Rotation observée $\varrho$ (degrés)	Poids spécifique ô	Pouv. Rot. spéc. [φ] (degrés)	Rotation observée Q (degrés)	Poids spécifique ô	Pouw. Rot. spéc. [\rho] (degrés)
10 5 0	4.092 4.850 5.907	1.2177 1.2155 1.2133	3.286 4.526 5.532	4.120	1.1070	8.656	2.306	1.0536	9.948
+ 10 15 20	7.095 7.977 8.281 8.820	1.2122 1.2098 1.2066 1.2048	6.651 7.493 7.799 8.319	4.410 4.850 5.282 5.607	1.1065 1.1049 1.1033 1.1014	9.059 9.958 10.878 11.570	2.320 2.532 2.599 2.830	1.0528 1.0524 1.0517 1.0500	10.011 10.935 11.231 12.251
88 89 80 30 80 30	9.690 10.014 10.878 11.571	1.2014 1.1984 1.1959 1.1922	9.165 9.615 10.524 11.028	5.752 6.029 6.292 6.558	1.0992 1.0969 1.0948 1.0918	11.893 12.489 13.062	3.013 3.210 3.380 3.596	1.0474 1.0467 1.0451 1.0425	13.043 13.927 14.701 15.679
4 0 0 0 0 0 0	12.407 12.798 13.042	1.1890 1.1851 1.1811 1.1778	11.858 12.272 12.549 12.633	6.872 7.175 7.415 7.693	1.0892 1.0862 1.0835 1.0804	14.340 15.012 15.554 16.182	3.833 3.903 4.075	1.0398 1.0369 1.0328 1.0308	16.756 17.109 17.935 18.306
65 70 80	13.302 13.780 14.280 14.613	1.1739 1.1707 1.1667 1.1636	12.876 13.376 13.909 14.271	7.955 8.110 8.359 8.643	1.0771 1.0743 1.0708 1.0679	16.787 17.157 17.742 18.396	4.270 4.397 4.530 4.650	1.0298 1.0271 1.0236 1.0204	18.848 19.423 20.115 20.724
85 90 100	15.462 16.183 17.182 17.840	1.1599 1.1560 1.1521 1.1477	15.148 15.909 16.947 17.664	8.995 9.330 9.748 9.950	1.0642 1.0606 1.0568 1.0526	19.210 19.993 20.966 21.484	4.793 4.952 5.265	1.0168 1.0134 1.0094 1.0058	21 916 22.218 22.943 23.794

F. W. KRECKE. SUR L'INFLUENCE QUE LA TEMPÉRATURE, ETC. 103

ont été faites du pouvoir rotatoire spécifique de l'acide tartrique à diverses températures.

Après avoir décrit les méthodes dont je me suis servi pour déterminer la rotation du plan de polarisation et le poids spécifique, je donne ici les résultats de mes observations avec la lumière jaune correspondant à la raie D du spectre solaire.

Les chiffres dans la colonne "Rotation observée" sont les moyennes de dix observations. (p. 102.)

Les résultats de ce tableau donnent lieu aux considérations suivantes:

1º. Si la formule [q] = A + Be, donnée par Biot pour la lumière rouge, est aussi valable pour la lumière jaune, alors,  $[e]_1$ ,  $[e]_2$  et  $[e]_3$  représentant le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide tartrique, à une même température, pour une quantité d'eau de 60 p.c., 80 p.c. et 90 p.c., le pouvoir rotatoire moléculaire s'exprimera par les équations suivantes:

$$[e]_1 = A + 0.6 B$$
  
 $[e]_2 = A + 0.8 B$   
 $[e]_3 = A + 0.9 B$ .

Dans ce cas,

(A + 0.6 B) - 3 (A + 0.8 B) + 2 (A + 0.9 B) aura une valeur égale à zéro, d'où résulte:

$$[e]_1 - 3[e]_2 + 2[e]_3 = 0$$

ou

$$[\ell]_2 = \frac{[\ell]_1 + 2 [\ell]_3}{3}$$
.

Les observations devront donc répondre à cette dernière équation, si la formule [e] = A + Be est aussi applicable à la lumière jaune. En exécutant le calcul, on trouve des différences assez notables. Le tableau suivant contient dans la première colonne la température, dans la seconde le pouvoir rotatoire spécifique pour une dissolution à 20 p. c. d'acide tartrique, dans la suivante la valeur calculée du pouvoir rotatoire spécifique, et dans la quatrième la différence  $\Delta$ .

104 F. W. KRECKE. SUR L'INFLUENCE QUE LA TEMPÉRATURE, ETC.

		بالخصوص والمستوان	
T	[Q] 2	$\frac{[\psi]_1 + 2 [\psi]_2}{3}$	Δ
0	8°,656	8°,476	+ 0°,180
0 <b>5</b>	9,059	8 ,891	+ 0 ,168
10	9,958	9 ,788	+0,170
15	10 ,878	10 ,087	+0,791
20	11 ,570	10 ,940	+0,630
25	11 ,893	11 ,750	+ 0,143
<b>30</b>	12 ,489	12 ,490	- 0 ,001
<b>35</b>	13,062	13 ,309	<b>—</b> 0 <b>,247</b>
<b>40</b>	13 ,653	14 ,129	<b>—</b> 0 ,476
45	14 ,340	15 ,123	<b>—</b> 0 ,78 <b>3</b>
<b>50</b>	15 ,012	15 ,497	<b>—</b> 0 ,48 <b>5</b>
<b>55</b>	15 ,554	16 ,140	<b>—</b> 0 ,58 <b>6</b>
60	16 ,182	16 ,415	<b>—</b> 0 ,233
65	787, 16	16 ,857	<b>—</b> 0 ,070
<b>7</b> 0	17,157	<b>17</b> , <b>4</b> 01	<b></b> 0 ,244
<b>75</b>	17,742	18 ,046	<b>—</b> 0 ,30 <b>4</b>
· <b>80</b>	18 ,396	18,566	<b>—</b> 0 ,170
<b>85</b>	19 ,210	19,667	<b>—</b> 0 . <b>,457</b>
90	19 ,993	20 ,115	-0,122
95	966, 20	20 ,944	+0,022
100	21,484	21,744	<b>—</b> 0 ,260
			J

En examinant la dernière colonne, on voit que pour des températures entre  $0^{\circ}$  et  $25^{\circ}$  le le signe de la différence  $\Delta$  est toujours positif, tandis que pour des valeurs de T entre  $30^{\circ}$  et  $100^{\circ}$  ce signe reste, à une seule exception près, toujours négatif, quoi-qu'on trouve des changements subits dans la valeur de  $\Delta$ . De même on reconnaît qu'entre  $25^{\circ}$  et  $30^{\circ}$ , température à laquelle Biot fit la majeure partie de ses observations, sa formule ne présente qu'un écart très minime pour les rayons jaunes; mais à des températures plus hautes ou plus basses elle n'est vraie qu'approximativement.

2º. Quant aux valeurs de A et de B à des températures différentes, en supposant la formule  $[\varrho] = A + Be$  exacte, elles se laissent déduire de la première et de la troisième série d'observations.

On a: 
$$[q]_1 = A + 0.6 B,$$
  
 $[q]_3 = A + 0.9 B;$ 

d'où suit:

$$B = \frac{10([\varrho]_3 - [\varrho]_1)}{3}.$$

### F. W. KRECKE. SUR L'INFLUENCE QUE LA TEMPÉRATURE, ETC. 105

Une fois qu'on a déterminé la valeur de A, la valeur de B peut donc être calculée facilement. Le tableau suivant contient les valeurs de A et B pour des températures différentes.

T.	A	В
T.  0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75	A  -3°,300 -0,069 +0,609 0,935 0,455 1,409 0,991 2,170 1,726 2,062 2,598 1,777 1,287 0,932 1,282 1,497	B + 14°,720 11 ,200 11 ,473 12 ,440 13 ,107 12 ,927 14 ,373 13 ,747 15 ,503 16 ,327 16 ,123 17 ,953 18 ,910 19 ,906 20 ,157 20 ,687
80 85 90 95 100	1 ,385 1 ,592 1 ,008 4 ,955 5 ,404	21 ,477 22 ,593 23 ,567 19 ,987 20 ,433

En laissant hors de considération les valeurs anomales, aux températures de 0°, 95° et 100°, on voit que la valeur de A reste à peu près constante, tandis que la valeur de B augmente avec la température.

Biot trouva au contraire, pour la lumière rouge, que B conserve une valeur constante, tandis que A croît avec la température.

Pour la recherche des lois qui gouvernent l'augmentation de la rotation pour les diverses raies du spectre, je me suis servi plus tard de la lumière du soleil.

Je fais suivre ici la description donnée par M. Arndtsen 1) des phénomènes qu'il observa en tournant l'analyseur, parce qu'elle les rend d'une manière très juste.

"En observant la solution dans l'appareil de polarisation, j'apercevais au premier coup d'œil un phénomène extraordinaire;

<sup>1)</sup> Ann. de Chimie et de Physique, III série, t. 54, p. 410.

car on voit ordinairement que la bande noire dans le spectre, dont j'ai fait mention plus haut, se déplace dans la même direction où l'on tourne le prisme de Nicol oculaire: c'est-à-dire qu'elle se déplace (pour un corps dextrogyre) du rouge au jaune, etc., quand on tourne le prisme de gauche à droite, et vice versa. Mais ici j'apercevais, en tournant le prisme oculaire à droite, à la fois deux bandes noires; l'une dans la partie rouge, l'autre dans la partie violette du spectre, et en outre, en continuant de tourner le prisme, je voyais ces bandes se déplacer en sens contraire, de manière à se rencontrer dans la partie verte près de la raie E; si je tournais le prisme en arrière, j'apercevais le même phénomène naturellement en sens contraire.

"Ce phénomène prouvait déjà sans doute que la rotation avait un maximum pour les rayons verts; mais il était tout à fait impossible de faire directement des mesures exactes, parce que les deux bandes noires étaient trop larges et trop mal limitées".

Cette dernière remarque me paraît uu peu exagérée, et le moyen que l'auteur employa pour parer à l'inconvénient signalé pouvait difficilement être appliqué avec succès dans mes expériences.

M. Arndtsen combinait avec le tube qui contenait la solution d'acide, un autre tube rempli d'une solution concentrée de sucre.

La différence entre la rotation totale et celle du sucre était la rotation que produisait la solution d'acide tartrique. Or il est très difficile de faire parcourir à la solution d'acide tartrique toutes les températures comprises entre 0° et 100°, pendant que la dissolution sucrée conserve la même température. D'ailleurs l'inconvénient d'une moindre exactitude est considérablement diminuée à une plus haute température, où les rotations du plan de polarisation deviennent plus fortes.

Les résultats de mes recherches sont réunis dans les deux tableaux suivants, où  $\delta$  représente le poids spécifique,  $\varrho$  la rotation observée,  $[\varrho]$  le pouvoir rotatoire moléculaire, et  $\lambda$  la longueur des ondes lumineuses pour les différentes raies du spectre. La valeur de  $\lambda$  est empruntée aux observations de M. Mascart <sup>1</sup>).

<sup>1)</sup> Annales de l'école normale supérieure, tome I, p. 261.

## F. W. KRECKE. SUR L'INFLUENCE QUE LA TEMPÉRATURE, ETC. 107

#### Raies du spectre

Longueur des B C D E b F G ondes m.m.m. 0.68667 0.65607 0.5888 0.52678 0.51655 0.48596 0.43075

Acide tartrique 50 p.c. Eau 50 p.c.

•	ature		Ra	ies du spe	tre	
	Température	С	D	E	ь	F
8	0 25 50 75 100	1,2770 1,2621 1,2452 1,2288 1,2184				
ę	0	7°,936	9°,040	8°,120	8°,085	7°,928
	25	9 ,920	11 ,722	12 ,450	12 ,252	11 ,085
	50	12 ,737	13 ,687	15 ,893	15 ,915	16 ,897
	75	14 ,823	17 ,232	19 ,885	20 ,129	22 ,029
	100	18 ,065	20 ,001	23 ,907	24 ,790	26 ,407
[q]	0	5°,641	6°,425	5°,771	5°,746	5°,635
	25	7 ,134	8 ,429	8 ,953	8 ,871	7 ,971
	50	9 ,284	9 ,976	11 ,584	11 ,600	12 ,316
	75	10 ,948	12 ,727	14 ,687	14 ,867	16 ,270
	100	13 ,457	15 ,253	17 ,819	18 ,467	19 ,671
[g] 2 <sup>2</sup>	0	2427	2227	1602	1533	1331
	25	3071	2922	2484	2352	1882
	50	3974	3458	3215	3096	2908
	75	4712	4412	4076	3968	3842
	100	5792	5289	4942	4928	4646

Longueur du tube 2,2036 décim.

108 f. w. krecke. sur l'influence que la température, etc.

Acide tartrique 40 p.c. Eau 60 p.c.

	ature		Ra	ies du spec	tre	
	Température	С	D	E	Ъ	F
δ	0 25 50 75 100	1,2133 1,2014 1,1851 1,1667 1,1477				
Q	0 25 50 75 100	4°,880 8 ,622 11 ,133 12 ,462 15 ,545	5°,829 9 ,640 12 ,748 14 ,602 17 ,680	7°,156 10 ,655 14 ,223 16 ,663 20 ,122	17°,138 20 ,762	7°,562 10 ,747 15 ,383 18 ,225 22 ,909
[e]	0 25 50 75 100	4°,570 8 ,155 10 ,530 12 ,138 15 ,392	5°,459 9 ,138 12 ,084 14 ,222 17 ,506	6°,702 10 ,064 13 ,434 16 ,230 19 ,924	16°,693 20 ,558	7°,082 10 ,165 14 ,730 17 ,781 22 ,689
[Q] \(\lambda^2\)	5 25 50 75 100	1967 3510 4532 5225 6625	1892 3168 4274 4931 6069	1859 2796 3906 4504 5529	4454 5485	1672 2005 3484 4199 5358

Longueur du tube 2,2 décim.

Le tableau suivant contient les résultats obtenus par M. Arndtsen pour des solutions de la même concentration à une température de 25°.

	_		Pouv	oir rotatoir	spécifique	[4]	
	δ	C	D	E	Ъ	F	е
50 p. c.	1,2628	7°,489				8°,378	X .
40 p. c.	1,2024	8,405	9 ,830	10 ,708	752, 10	11 ,101	9 ,315

On voit que les différences sont assez petites.

Les résultats de mes observations donnent lieu aux remarques suivantes:

1º. Pour toutes les raies du spectre, le pouvoir rotatoire spécifique augmente avec la température, mais d'une quantité différente pour les deux solutions. En supposant le P. R. S. pour la température de 0° égal à l'unité, sa valeur pour 100° est égale à

		Ra	ies du spec	re	
]	C	D	E	Ъ	F
Ac. tartr. 50 p.c.	2,3	2,5	2,7	3,1	3,4
" 40 p. c.	3,2	3,2	3,0	<u> </u>	3,2

d'où résulte que pour la dissolution à 40 p.c. ce rapport reste sensiblement constant pour les diverses couleurs, tandis que pour la dissolution à 50 p.c. il augmente avec la réfrangibilité des rayons.

2º. Pour la dissolution à 50 p.c. le maximum de la rotation est situé: à 0°, entre les raies D et E, et par conséquent dans les rayons jaunes; à 25°, près de la raie E, et par conséquent dans les rayons verts; tandis qu'à des températures de 50° et au-dessus, ce maximum est déjà reculé si loin vers les rayons violets, qu'il tombe hors de la partie observée.

Pour la dissolution à 40 p.c. la rotation augmente avec la réfrangibilité des rayons lumineux.

L'irrégularité, unique en son genre, que nous offre l'acide tartrique, à savoir que les rayons verts sont tournés plus que les rayons jaunes et violets, disparaît donc avec l'augmentation de température. Elle disparaît aussi et avec l'augmentation de la quantité d'eau, comme l'avait déjà démontré Biot, ainsi que M. Arndtsen.

3°. En considérant la valeur du produit  $[\varrho] \lambda^2$  pour les différentes raies du spectre, on trouve qu'elle diminue des rayons rouges aux rayons violets.

Influence que la température exerce sur le pouvoir rotatoire spécifique des tartrates.

Après avoir étudié la manière dont se comporte l'acide tartrique libre, il m'a paru intéressant d'examiner si les mêmes anomalies se produisent aussi chez les tartrates.

Les tartrates normaux des alcalis ont la propriété de se dissoudre dans l'eau; les sels acides jouissent de cette propriété à un moindre degré, tandis que les tartrates de la plupart des autres bases sont très peu solubles dans ce liquide. C'est pourquoi je me suis borné à examiner les tartrates des alcalis.

1. Tartrate de potasse.  $2(C_4 H_4 K_2 O_4) + H_2 O$ .

La solution examinée contenait 20 p.c. de sel et 80 p.c. d'eau; elle fut renfermée dans un tube de 2,2036 décimètres de longueur. Les résultats sont les suivants:

F. W. KRECKE. SUR L'INFLUENCE QUE LA TEMPÉRATURE, ETC. 111

rature.		Rai	es du spec	tre.	
Température.	C	D	E	Ъ	F '
0       25       50       50       100	1 ,1272 1 ,1215 1 ,1104 1 ,0977 1 ,0876				
0	11°,062	13°,185	16°,318	17°,262	19°,917
25	10 ,893	12 ,963	16 ,285	17',245	19 ,720
50	10 ,528	12 ,948	16 ,113	16',977	19 ,460
75	10 ,460	12 ,803	15 ,978	16',831	19 ,418
100	10 ,387	12 ,661	15 ,872	16',640	19 ,370
[e] 25	22°,320	27°,223	32°,925	34°,825	40°,187
50	22°,038	26 ,836	32 ,948	34 ,963	39 ,920
75	21°,514	26 ,400	32 ,928	34 ,693	39 ,767
100	21°,623	26 ,467	33 ,030	34 ,793	40 ,398
Moyenne	21°,771	26 ,415	33 ,191	34 ,716	40 ,412
$ \frac{\operatorname{de}\left[\varrho\right]}{\left[\varrho\right]\lambda^{2}} $	21°,885	26°,668	33°,024	34°,798	40°.137
	9407	92 <b>4</b> 5	9166	9285	9479

Le tableau ci-dessus montre que le tartrate de potasse suit à peu près la quatrième loi de Biot, et que le pouvoir rotatoire spécifique ne diminue que très peu avec la température.

En même temps on voit que le pouvoir rotatoire spécifique est beaucoup plus grand que celui de l'acide tartrique.

2. Tartrate de soude. 
$$(C_4 \cdot H_4 \cdot Na_2 \cdot O_6 + 2 \cdot H_2 \cdot O_6)$$

Une dissolution de ce sel, contenant 20 p. c. de tartrate normal, fut examinée dans le même tube qui avait servi pour la précédente. Elle donna les résultats suivants:

112 F. W. KRECKE. SUR L'INFLUENCE QUE LA TEMPÉRATURE, ETC.

store.		Rai	ез ди врес	tre.	
Température	С	ы	E	b	F
8 \ 25 \ 50 \ 75 \ 100	1,1289 1,1197 1,1090 1,0875 1,0760				
e 25 50 75 100	10°,435 10',272 10',259 10',250 9',999	12°,788 12',722 12',695 12',583 11',955	15°,660 15',625 15',620 15',496 15',292	16°,167 16',130 16',062 16',012 15',878	19°,003 18 ,989 18 ,989 18 ,789 18 ,702
[e] \ \begin{pmatrix} 0 \ 25 \ 50 \ 75 \ 100 \ \ Moyenne \end{pmatrix}	20°,975 20',821 20',992 21',388 21',134	25°,702 25',787 25',982 26',256 25',211	31°,477 31 ,673 31 ,961 32 ,333 32 ,248	32°,496 32',695 32',865 33',411 33',476	38°,198 38',491 38',840 39',102 39',139
	21 ,062 9067	25 ,788 8977	31 .938 8863	32 ,975 8 <b>79</b> 8	38 ,814 9166

On voit que le tartrate de soude suit la quatrième loi de Biot, tandis que son pouvoir rotatoire spécifique n'augmente que très peu avec la température.

3. Tartrate d'ammoniaque. 
$$(C_4 H_4 (N H_4), O_6)$$
.

Ce sel est le moins soluble de tons les tartrates des alcalis. La solution examinée contenait seulement 10 p.c. de ce sel. Les observations n'eurent lieu qu'à la température de 25°, faute de lumière du soleil. Les résultats en furent les suivants:

		Rai	es du spec	tre.	
	C	D	E	ь	F
δ <b>Q</b> [q] [σ] [1	1,0637 7°,117 31°,08 13376	8°,693 37°,09 12860	10°,090 43°,05 11948	10,610 45°,27 12081	12,312 53°,76 12608

## f. w. krecke. sur l'influence que la température, etc. 113

# 4. Tartrate de potasse et de soude. $(C_4 H_4 K Na O_6 + 4 H_2 O)$ .

Une solution contenant 20 p.c. de ce sel double fut examinée et donna les résultats suivants:

Température		Rai	es du spec	tre.	
Temp	С	D	E	Ъ	F
8 25 50 75 100	1,1067 1,1008 1,0893 1,0773 1,0669				
$\begin{array}{c} 0 \\ 25 \\ 50 \\ 75 \\ 100 \end{array}$	9°,326	11°,118	13°,260	13°,915	16°,123
	· 9 ,410	11 ,390	13',457	14 ,057	16 ,527
	9 ,585	11 ,476	13',752	14 ,158	16 ,333
	9 ,643	11 ,690	13',807	14 ,203	16 ,395
	9 ,730	11 ,813	13',913	14 ,268	16 ,422
$\begin{bmatrix} \varrho \end{bmatrix} \begin{cases} 0 \\ 25 \\ 50 \\ 75 \\ 100 \end{cases}$	18°,261	21°,820	25°,963	27°,245	31°,569
	18 ,524	22 ,421	26 ,490	27',667	32 ,076
	19 ,066	22 ,828	27 ,355	28',226	32 ,489
	19 ,396	23`,513	27 ,771	28',567	32 ,977
	19 ,762	23 ,993	28 ,258	28',980	33 ,355
$ \begin{bmatrix} \varrho \end{bmatrix} \lambda^{2} \begin{cases} 0 \\ 25 \\ 50 \\ 75 \\ 100 \end{cases} $	7860	7565	7205	7270	7455
	7973	7773	7351	738 <b>2</b>	7575
	8207	7914	7591	7532	7673
	8349	8152	7706	7622	7788
	8506	8318	7860	7732	7877

On voit dans ce tableau que le P. R. S. du sel de Seignette augmente sensiblement avec la température pour toutes les raies du spectre, et en même temps qu'il ne suit qu'approximativement la 4ième loi de Biot.

# 5. Tartrate de potasse et d'oxyde d'antimoine. $(2(C_4 H_4 K(SbO)O_6) + H_2 O)$ .

Le tartre émétique n'est que très peu soluble dans l'eau, de sorte que la solution examinée ne contenait que 5 p. c. du sel. Les observations ont donné les résultats suivants:

114 F. W. KRECKE. SUR L'INFLUENCE QUE LA TEMPÉRATURE, ETC.

Température		ı * Rai	es du spec	tre.	
Temp	С	D	TG	Ш	F
8 \ 25 50 75 100	1,0329 1,0293 1.0224 1,0103 0,9922				
e \ 25 50 75 100	12°,930 12',680 12',157 11',857 11',480	16°,823 15 ,723 15 ,097 14 ,635 14 ,250	20°,900 20°,457 19°,730 18°,990 18°,040	21°,882 21 ,238 20 ,590 19 ,649 18 ,783	25°,607 24 ,805 23 ,862 18 ,062 19 ,823
[e] \ 25 50 75 100	113°,62 111 ,82 107 ,93 106 ,51 105 ,02	147°,84 138 ,66 134 ,04 131 .46 130 ,36	183°,67 180 ,39 175 ,16 170 ,58 165 ,03	192°,30 187',39 182',80 176',50 171',83	225°,03 218 ,74 211 .89 207 .25 208 ,79
[q] $\lambda^{2}$ \ 25 50 75 100	52405 51572 49778 49122 48436	51253 48069 46466 45575 45193	50966 50058 48607 47335 45796	61308 49976 48778 47097 45851	53142 51659 50041 48922 49307

On voit dans le tableau que le P. R. S. du tartre émétique est extraordinairement grand, et diminue avec l'augmentation de température.

IV.

#### Conclusion.

Les résultats de mes recherches peuvent se résumer de la manière suivante :

- 1º. L'anomalie que, dans les solutions concentrées d'acide tartrique, les rayons verts sont tournés plus que les rayons rouges et violets, disparaît à une température plus élevée.
  - 2º. Les tartrates examinés suivent les lois de Biot.

#### F. W. KRECKE. SUR L'INFLUENCE QUE LA TEMPÉRATURE, ETC. 115

3°. Pour comparer le pouvoir rotatoire des tartrates avec celui de l'acide tartrique libre, j'ai calculé le pouvoir rotatoire moléculaire de ces sels. Les résultats sont contenus dans le tableau suivant:

	moléculaire == m	Raies du spectre.				
	Poide mo	C	D	E	ь	F
Tartrate de potas Tartrate de soude Tartrate d'ammonia	230	51°,43 48,49 57,18 51,49	62°,66 59,31 68,28 60,03	77°,61 73,47 79,21 73,21	81°,78 75,84 83,24 76,83	94°,32 89,27 98,91 89,03
Tartrate de potasse et de soude	25   id. 50   id. 75   id. 100   id.	52,23 53,76 54,69 55,72	61.73 64,38 66,31 67,66	74,55 77,13 78,15 79,63	78,02 79,59 80,64 81,72	90,45 91,62 93,00 94,05
Tartrate de potasse et d'oxyde d'antimoine	0   341 25   id. 50   id. 75   id. 100   id.	407,4 381,3 367,9 363,1 358,1	503,8 472,3 457,1 448,7 444,4	626,4 616,2 597,3 581,5 562,6	655,8 639,0 623,4 601,8 585,9	767,4 745,6 722,6 707,6 712,1

Le tableau montre que le pouvoir rotatoire moléculaire est, à peu près, le même pour tous les tartrates normaux des alcalis, et qu'il est beaucoup plus considérable dans le tartre émétique.

Pour pouvoir le comparer à celui de l'acide tartrique libre, il faut choisir celui-ci dans un état où il suit la quatrième loi de Biot, comme le font les tartrates, c'est-à-dire dans un état très dilué.

En adoptant la formule  $[\varrho] = A + Be$  pour tous les rayons du spectre, on peut, à l'aide des données de M. Arndtsen '), calculer cette limite dans la supposition que la valeur de e soit égale à l'unité. On obtient alors pour les raies:

$$\begin{bmatrix} \varrho \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 12^{\circ},194 & 14^{\circ},980 & 17^{\circ},667 & 18^{\circ},315 & 20^{\circ},379 \end{bmatrix}$$

Ann. de Chim. et de phys., III série, t. 54, p. 412.

116 F. W. KRECKE. SUR L'INFLUENCE QUE LA TEMPÉRATURE, ETC.

d'où résulte que le pouvoir rotatoire moléculaire [m] pour ces raies est:

En multipliant ces valeurs par 3 on obtient:

Ces valeurs s'accordent si bien avec celles des tartrates, qu'ou peut admettre que le pouvoir rotatoire moléculaire des tartrates est le triple de celui de l'acide tartrique. Les tartrates suivent donc la lois des rapports simples. Dans le tartre émétique carapport n'est pas aussi simple.

4°. Dans tous les tartrates examinés le produit  $[\varrho] \lambda^2$  a un maximum pour les rayons jaunes ou verts du spectre, ce que rappelle la propriété de l'acide concentré de faire tourner ces rayons plus que les rouges ou les violets.

A la fin de cette recherche il m'est une tâche agréable de rendre mes rémerciments à Mr. le Professeur R. van Rees pour la bienveillance avec laquelle il a bien voulu m'assister.

## LES DÉTERMINATIONS DES TEMPÉRATURES

DANS LES EXPÉRIENCES DE M. REGNAULT

SUR LES

# FORCES ÉLASTIQUES DE LA VAPEUR D'EAU,

PAR

#### J. BOSSCHA Jr.

Le travail classique de M. Regnault: Des Forces élastiques de la vapeur d'eau aux différentes températures, a engagé plusieurs physiciens à chercher une formule qui exprimât, aussi exactement que possible, la loi suivant laquelle la tension de la vapeur saturée varie avec la température. M. Regnault lui-même a déduit une pareille formule de ses observations, et a donné plusieurs tables où se trouvent inscrites les forces élastiques de la vapeur d'eau à différents degrés de température, calculées d'après la loi qu'il avait adoptée. Mais, au sujet de la détermination des constantes que cette formule renferme, et de la valeur des tables, comme expression exacte des résultats des expériences, on peut faire à peu près les mêmes remarques que j'ai présentées, dans un travail antérieur 1), sur la dilatation du mercure. Les données, sur lesquelles repose la formule, sont empruntées à cinq points d'une courbe tracée à la main, qui représente, en se rapprochant autant

<sup>1)</sup> Sur la dilatation absolue du mercure d'après les expériences de M. Regnault, Arch. néerl., T. IV, p. 167.

que possible des observations, la relation entre les forces élastiques, prises pour ordonnées, et les températures, prises pour abscisses. Un petit nombre d'observations seulement, à des températures peu différentes, ont eu de l'influence sur la position de ces points, influence dont il est impossible de déterminer exactement la valeur, à cause du degré d'arbitraire que comporte une courbe dessinée à la main. Pour ce motif, une comparaison des résultats de l'observation à chaque température avec la tension qui doit correspondre à cette température d'après la loi de Regnault, aurait un grand intérêt. Malheureusement, le Mémoire de M. Regnault ne donne que peu de lumières à cet égard. Le lecteur est renvoyé à l'une des planches (Planche VIII), où est figurée la courbe représentée par la formule, et où les points fournis par les données de l'expérience ont été marqués à l'aide d'un appareil micrométrique, qui permettait d'atteindre dans cette opération une exactitude d'au moins 100 de millimètre. Pour juger si entre la courbe et les points observés l'accord est suffisant, il faut donc se livrer à une étude très minutieuse de la planche VIII, étude qui ne peut même être complète, attendu qu'environ un tiers seulement des observations est représenté sur la planche.

M. Regnault lui-même remarque, au sujet de l'accord entre l'observation et le calcul, ce qui suit (p. 580):

"Si l'on fait passer une courbe par tous les points obtenus dans une même sèrie d'expériences, on reconnaît, à sa continuité parfaite, que les erreurs accidentelles des observations ne peuvent être qu'extrêmement petites. Mais si l'on exécute la même construction sur les diverses séries d'expériences qui ont été faites dans la même région de température, on remarque que ces courbes se superposent rarement d'une manière absolue; le plus souvent elles sont séparées sensiblement, quoique toujours d'une quantité extrêmement petite. Cette circonstance annonce l'existence de très petites erreurs constantes, qu'il est impossible d'éviter complétement, parce qu'elles sont produites par les variations des points fixes des thermomètres, et ces variations surviennent pendant le cours même des expériences."

119

Les physiciens, qui ont proposé d'autres formules pour la tension de la vapeur d'eau, se sont ordinairement contentés de montrer l'accord de ces formules avec les tables de Regnault, qu'ils regardent par conséquent comme l'expression la plus exacte de la loi des forces élastiques. Un seul auteur, à ma connaissance, est entré dans une autre voie. Dans les Schristen der Natursorschenden Gesellschaft in Danzig, on trouve un Mémoire de M. le Dr. F. Kessler, où les différentes formules sont comparées directement avec les observations de M. Regnault. Pour chacune des températures observées par M. Regnault, le physicien allemand a calculé, en appliquant l'interpolation aux tables ci-dessus mentionnées, la tension de la vapeur, qu'il a alors comparée à la tension réellement observée. Les différences ainsi obtenues entre les tensions observées et calculées ont été réduites en différences de température, puis portées comme ordonnées sur un axe des abscisses divisé suivant des températures ascendantes. Comme pour chaque dixième de degré les ordonnées ont une longueur de deux centimètres, ce tracé graphique permet de suivre facilement la marche des écarts, et on constate ainsi que non-seulement chaque série présente par rapport aux autres des différences plus ou moins constantes, comme l'avait déjà remarqué M. Regnault, mais encore, ce qu'il n'avait pas soupçonné, que l'écart moyen entre l'observation et le calcul affecte une allure régulière, indiquant l'insuffisance de la formule adoptée. M. Kessler a calculé une nouvelle formule, qui satisfait avec une très grande exactitude aux résultats de l'expérience.

Depuis cette époque, toutefois, il a été reconnu que les observations de M. Regnault ont besoin d'une correction, à cause de l'écart du thermomètre à mercure et du thermomètre à air entre 0° et 100°, écart dont il n'avait pas été tenu comptc. Dans une autre Note 1) j'ai déjà traité, en passant, de la valeur probable de cette correction pour les thermomètres à mercure employés

<sup>1)</sup> Note concernant les observations de M. Regnault sur la lettre adressée à l'Académie des Sciences de l'Institut de France. Arch. néerl., T. IV.

dans les recherches de M. Regnault. Une étude plus spéciale de la question m'a maintenant conduit à quelques conclusions, qui ne me paraissent pas dépourvues d'intérêt.

Dans les trois séries d'observations x, y et z exécutées par M. Regnault avec son grand appareil, à des températures élevées, la détermination de la température de la vapeur a eu lieu au moyen de l'observation simultanée du thermomètre à air et des deux thermomètres à mercure  $n^{\circ}$  0 et  $n^{\circ}$  10. Les indications des thermomètres à mercure n'ont toutefois servi qu'à calculer une formule et à tracer une courbe, qui expriment la tension de la vapeur en fonction de la température donnée par ces instruments. M. Regnault dit d'ailleurs avec raison: "Cette formule a moins d'importance que la précédente; elle n'est utile que pour relier entre elles les observations que j'ai faites par rapport à ce thermomètre; mais elle ne peut avoir aucune valeur absolue, car un observateur ne sera jamais certain que son thermomètre à mercure s'accorde rigoureusement avec ceux qui ont servi dans mes expériences."

Les résultats universellement admis de M. Regnault reposent donc uniquement sur les observations du thermomètre à air. Mais il est facile de se convaincre que les températures déduites des indications de cet instrument dépendent à leur tour, dans chaque série, d'une seule et même mesure, savoir, la détermination du point fixe du thermomètre à air. La tension que l'air possède dans cet appareil, à la température de l'eau bouillante, est employée comme facteur de réduction constant pour toutes les autres observations de la même série. La valeur de cette tension est déterminée par la hauteur du baromètre et par celle du manomètre. Or, à la page 69 de son Mémoire sur la dilatation des gaz 1), M. Regnault dit: "Je ne crains pas d'exagérer en posant en fait, qu'on ne peut pas répondre d'une mesure barométrique à plus de 10 de millimètre, quelque perfectionnés que soient d'ailleurs les appareils de mesure." Cela est sans doute aussi applicable aux mesures

<sup>&#</sup>x27;) Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, T. XXI.

manométriques, où l'on a à lutter avec les mêmes difficultés. Remarquons maintenant qu'une erreur de 0,25 mm. dans la tension observée équivaut à une erreur de 0°,1 dans la température, erreur qui se transmet, encore légèrement amplifiée, aux températures supérieures. Entre les observations des diverses séries il peut donc exister facilement des différences à peu près constantes, qui introduiront dans le résultat général une inexactitude marquée, surtout si l'on attache, comme c'est l'habitude de M. Regnault, une importance prépondérante aux données d'une des séries. Déjà dans le calcul de la dilatation absolue du mercure d'après les expériences de M. Regnault, la différence constante entre les deux premières séries et les deux dernières nous est apparue avec évidence.

Il m'a semblé que les indications des thermomètres à mercure, qui jusqu'ici étaient en quelque sorte perdues, pourraient être utilisées avec fruit pour déterminer la valeur d'une erreur dans la constante du thermomètre à air employé dans les séries x, y, z. J'ai reconnu précédemment que la marche du thermomètre à mercure en cristal, comparée à celle du thermomètre à air, était très constante, et pouvait être représentée avec beaucoup d'exactitude par une parabole, qui couperait aux points 0 et 100 l'axe des abscisses sur lequel sont comptées les températures du thermomètre à air, et dont l'axe, passant au point 50, serait perpendiculaire à la ligne des abscisses. La différence d'indication du thermomètre en cristal et du thermomètre à air est donc déterminée par une seule constante. Si l'on admet de plus une erreur dans le facteur de réduction du thermomètre à air, on voit que deux différences observées entre le thermomètre à air et le thermomètre à mercure pourront déjà suffire à faire trouver: le paramètre de la parabole qui représente la marche du thermomètre à mercure, l'erreur du thermomètre à air, et par suite aussi l'écart des deux instruments à une température quelconque. L'influence d'une erreur de la constante du thermomètre à air ne sera en général que peu supérieure à celle de l'erreur accidentelle que chaque observation de température fournit par elle-même. Pour la déterminer avec quelque certitude, il faudra donc un grand nombre d'observations.

J'ai fait usage, à cet effet, de toutes les observations inscrites par M. Regnault dans les séries x, y, z. Les différences moyennes e du thermomètre à mercure et du thermomètre à air, à la température t, ont été déterminées pour six ou sept températures, espacées de cinq en cinq ou de dix en dix degrés, puis ont été substituées avec les valeurs de t dans l'équation:

$$e = \frac{t(t-100)}{2500} \epsilon - \left(1 + \frac{t-100}{372}\right) a \dots (A)$$

où s représente l'écart à 50° entre le thermomètre à mercure et le thermomètre à air corrigé, et a l'erreur de la constante du thermomètre à air exprimée en degrés centésimaux. En effet, si T est la température absolue — comptée à partir de —272 — du point d'ébullition observé, P la tension de l'air dans le thermomètre à air à T, P' celle à T', on a, si pour déterminer l'influence de la correction on néglige la dilatation du verre et le volume de l'air dans les tubes de communication,

$$\frac{P}{T} = \frac{P'}{T'}$$
 ,

et par conséquent

$$\delta T' = \frac{T'}{372} \delta T = \left(1 + \frac{t - 100}{373}\right) \delta T.$$

L'étude des écarts que présentent entre eux les thermomètres n° 0 et n° 10 montre que leur différence était de nature accidentelle, peut-être le résultat de la circonstance que les thermomètres n'étaient pas toujours exposés d'une manière égale à la chaleur de la vapeur. A l'exemple de M. Regnault, on a donc toujours pris la moyenne des indications de ces instruments.

On a obtenu ainsi pour la valeur la plus probable de  $\varepsilon$  et de a, au moyen de la série x:

$$e = 0.158$$
  
 $a = +0.11;$ 

et au moyen de la série z:

$$\varepsilon = 0.174$$
  
 $a = +0.04$ .

Les valeurs de s et de a ne se laissaient pas déduire avec

la précision nécessaire des observations de la série y. Cela tient à ce que dans cette série les observations à des températures inférieures à 160° font défaut. Or, c'est seulement pour celles-ci que l'influence du second terme du second membre de l'équation (A) est de quelque poids par rapport à celle du premier terme. Les deux équations pour la détermination de s et de a, qui se déduisent par la méthode des moindres carrés des observations de la série y, obtiennent ainsi des coefficients presque proportionnels' qui rendent la solution incertaine. Pour trouver s et a on a donc procédé de la manière suivante.

La quantité e dépend uniquement de la dilatation apparente du mercure dans le verre du thermomètre; elle doit donc avoir une valeur constante. Pour cette raison, la moyenne des deux séries x et z, savoir

$$e = 0.166$$
,

a été regardée comme la valeur la plus probable. Cette valeur, substituée dans l'ensemble des équations de la série y, a donné pour l'erreur du thermomètre à air dans cette série:

$$a = +0,10.$$

A l'aide des valeurs trouvées, savoir:

= 0,166 pour toutes les séries,

a = 0,11 pour les séries x et y,

a = 0.04 pour la série z,

les températures vraies de chaque expérience ont ensuite été calculées de deux manières différentes: 1° en partant de l'indication du thermomètre à air; 2° en partant de la moyenne des indications des thermomètres à mercure. A cet effet, l'indication du thermomètre à air a été diminuée de

$$\left(1+\frac{t-100}{372}\right)a,$$

et celle des thermomètres à mercure de

$$\frac{t(t-100)}{2500} \varepsilon.$$

La comparaison des deux valeurs ainsi obtenues met alors à même d'asseoir un jugement sur la justesse de la correction et sur l'exactitude des observations.

124 J. Bosscha. Les déterminations des températures, etc.

Le résultat est consigné dans le tableau suivant.

Températures corrigées du thermomètre

à air de Regnault.

Calculé d'après							
Serie $x$ .	Therm. à air.	Therm. à merc.	Différence.	Moyenne.			
Nº. 1	99,75	99,75	0,00	99,75			
2-3	125,59	125,57	0,02	125,58			
4—5	134,39	125,43	+ 0,04	134,41			
6—7	138,86	138,81	0,05	138,83			
8—9	145,15	145,11	<b>— 0,03</b>	145,12			
10—11	149,44	149,40	<b> 0,04</b>	149,42			
12—13	153,77	153,76	<b> 0,01</b>	153,76			
14—15	157,19	157,15	<b> 0,04</b>	157,17			
16—17	161,03	161,03	0,00	161,03			
18—19	163,70	163,68	<b> 0,02</b>	163,66			
20—21	167,27	167,27	0,00	167,27			
Serie y.							
Nº. 1	<b>99,92</b>	99,92	0,00	99,92			
2—5	160,47	160,53	+ 0,06	160,50			
67	166,86	166,84	<b> 0,02</b> . ·	166,85			
89	175,50	175,45	0,05	175,47			
10—11	180,10	180,22	<b> 0,12</b>	180,16			
12—13 1)	186,20	186,16	<b> 0,04</b>	186,18			
14—15	185,52	185,55	+ 0,03	185,53			
16—20	192,66	192,70	+ 0,04	192,68			
21—23	194,32	194,30	0,02	194,31			
<b>24—26</b>	188,98	188,99	+ 0,01	188,99			
27—29 ')	194,36	194,35	0,01	194,35			
3032 1)	202,17	203,09	<b> 0,08</b>	203,13			
3335	208,13	208,13	0,00	208,13			
3638	212,05	212,11	+ 0,06	212,08			
39—41	216,88	216,90	+ 0,02	216,89			
42—43	216,56	216,56	0,00	216,56			
44—47	217,67	217,75	+ 0,08	217,71			
48—50	216,96	216,99	+ 0,03	216,97			
51—53	109,13	100,13	0,00	100,13			
•							

<sup>1)</sup> L'indication du thermomètre à air manque pour no. 12, 28 et 31.

	Calcu	lé d'après		
	Therm. à air.	Therm. à merc.	Différence.	Moyenne.
Serie z.				
Nº. 1	99,79	99,79	0,00	99,79
2—4	116,28	116,28	0,00	116,28
5—7	124,88	124,91	+ 0,03	124,90
8—9	131,72	131,73	+ 0,01	131,73
10—11	<b>138,56</b> .	138,60	+ 0,04	138,58
12—14	145,82	145,85	+ 0,03	145,84
15—16	148,99	148,97	0,02	148,98
17—19	151,37	151,35	0,02	151,36
2022	155,22	155,21	<b></b> 0,01	155,22
<b>23—24</b>	157,54	157,53	0,01	157,54
<b>25—26</b>	159,90	159,83	<b> 0,07</b>	159,87
<b>27—29</b>	161,98	161,98	0,00	161,98
30—31	160,23	160,18	0,05	160,20
<b>32—33</b>	164,46	164,53	+ 0,07	164,49
34—35	168,56	<b>168,6</b> 0	+ 0,04	168,58
<b>36—37</b>	171,93	171,99	+ 0,06	171,96
<b>38—39</b>	176,43	176,51	+ 0,08	176,47
40—44 1)	179,46	179,55	+ 0,09	179,50
45—47	182,97	183,12	+ 0,15	183,05
<b>47—48</b>	· <b>185,98</b>	185,98	0,00	185,98
<b>49</b> — <b>5</b> 0	190,28	190,30	+ 0,02	190,29
<b>51—52</b>	192,97	193,00	+ 0,03	192,99
<b>53—54</b>	196,18	196,23	+ 0,05	196,25
<b>55—58</b>	201,83	201,81	<b> 0,02</b>	201,82
<b>59—60</b>	210,35	210,41	+ 0,06	210,38
61—63	214,74	214,88	+0,14	214,81
64—65	218,43	<b>218,48</b>	+ 0,05	218,45
66—68	• 222,35	222,52	+ 0,17	222,48
69—71	221,30	221,39	+ 0,09	221,35
72—74	220,01	220,16	+ 0,15	220,09
75—77	226,85	227,00	+ 0,15	226,93
78—81	230,47	230,60	+ 0,13	230,54
		-	•	•

<sup>1)</sup> L'indication du thermomètre à air manque pour no. 40 et 42.

L'accord des nombres inscrits dans les deuxième et troisième colonnes est des plus remarquables. Pour les deux tiers des observations la différence ne dépasse pas les cinq centièmes de degré. Les écarts de 0,08 ou plus sont rares, et l'examen des circonstances dans lesquelles ils se présentent fournit une nouvelle confirmation de l'exactitude des observations de M. Regnault et de la justesse des corrections calculées.

En effet, dans la serie x, M. Regnault, pour deux observations faisant partie du même groupe, n'a ordinairement noté qu'une seule fois la température du thermomètre à air. Dans les séries y et z, au contraire, on trouve généralement la température du thermomètre à air mentionnée pour chaque observation en particulier. Maintenant il est digne de remarque que les trois groupes d'observations de la série y (12, 28 et 31), où manque l'indication du thermomètre à air, sont précédés ou suivis d'observations dans lesquelles les différences sont plus grandes que pour d'autres. Or l'absence de l'annotation du thermomètre à air, lorsque cette annotation était adoptée comme règle, fait soupçonner un trouble survenu dans l'observation ou un dérangement dans l'appareil

La même remarque s'applique aux groupes d'observations 38—39 et 40—44 de la série z. Ce sont les seuls de cette série qui soient précédés ou suivis d'une observation dans laquelle l'indication du thermomètre à air fait défaut. Ici il est probable que cette lacune tient à un dérangement du thermomètre à air, qui est mentionné par M. Regnault, dans une note, à la fin de la série, page 572. On y lit ce qui suit:

"Nota. Entre les expériences 46 et 47, une petite fuite s'est déclarée à un des joints du thermomètre à air; on y a porté remède immédiatement, mais le thermomètre ayant perdu quelques bulles d'air, sa graduation n'était plus exacte. Il a été facile de trouver la correction sans interrompre les expériences, etc."

L'écart en moins du thermomètre à air dans les quatre groupes précédents ferait présumer que déjà alors un peu d'air s'était échappé. Après que la correction a été appliquée, on voit le thermomètre à air marcher pendant quelque temps d'accord avec

les thermomètres à mercure; mais les dernières observations de la série z tendraient à faire croire qu'une nouvelle fuite est survenue au thermomètre à air.

Une autre preuve de l'exactitude des observations de M. Regnault et de la justesse de notre correction est donnée par la valeur a = 0.10 trouvée pour l'erreur du thermomètre à air dans la série y. Par une sorte d'exception, le point fixe du thermomètre à air a été déterminé deux fois dans cette série, savoir, d'abord au commencement, nº. 1, puis à la fin de la série, dans le groupe no. 51—53. Pour chacune de ces deux observations on trouve, dans la table de M. Regnault, un accord parsait entre la température déduite des données du thermomètre à air et la température du point d'ébullition. Il s'ensuit que ces deux observations devraient fournir la même constante pour le thermomètre à air. Or, comme notre calcul montre que la constante de la série y est affectée d'une erreur, qui s'éleverait à 0°,1 en température ou à 0,25 mm. sur la tension observée de l'air dans le thermomètre à air, il aurait donc été commis exactement la même erreur dans les deux observations, erreur très rapprochée, d'un autre côté, de celle de la série x. Ce serait là un hasard dont la probabilité est extrêmement faible. Mais si l'on calcule, à l'aide des données de la table de M. Regnault, les observations du thermomètre à air n°. 1 et n°. 51—53 de la série y, et quelques autres prises à volonté dans les séries x et y, voici ce qu'on trouve:

- 1°. les observations n°. 1 et n°. 51—53 de la série y ne peuvent être conciliées; elles fournissent des constantes différentes pour le thermomètre air;
- 2°. ni la constante de y n°. 1, ni celle de y n°. 51—53, n'ont été employées dans le calcul de cette série: les deux observations au commencement et à la fin de la série y n'ont aucun rapport avec les autres observations de cette même serie;
- $3^{\circ}$ . les observations de la série y ont été calculées avec la constante de la série x.

Ce résultat donne une explication très simple de la circonstance que nous avons obtenu a peu près la même valeur, 0,11 et 0,10,

pour l'erreur de la constante dans les séries x et y. Mais il est surtout remarquable en ce qu'il fournit la preuve que les erreurs constantes des différentes séries doivent être attribuées, non au déplacement des points fixes des thermomètres à mercure, comme semble le croire M. Regnault, mais à de petites inexactitudes dans la détermination du point fixe du thermomètre à air.

Il me paraît résulter de qui précède, que M. Regnault, au moyen du thermomètre à air, a pu apprécier avec une parfaite netteté, à un demi-dixième de degré près, même les températures élevées. M. Regnault lui-même évalue trop bas, à mon avis, la précision de ses expériences, lorsque, parlant du thermomètre à air, il dit, page 580: "Comme la détermination des températures au moyen de ce dernier instrument dépend d'un grand nombre de mesures, il est difficile d'obtenir ces températures avec une précision plus grande que 1 ou 2 dixièmes de degré."

Sans doute, il peut être resté des erreurs ayant pour le même thermomètre à air la même valeur dans toutes les circonstances, comme par exemple celles qui proviendraient d'une légère incertitude dans le coefficient de dilatation de l'enveloppe de verre; mais, quant aux mesures de la tension de l'air correspondante à chaque température, elles paraissent réellement comporter une précision de 0°,05.

Il est très remarquable que les corrections ci-dessus signalées font disparaître en grande partie la différence constante que M. Regnault avait reconnue, par la construction graphique de la courbe de tension, entre les données des diverses séries. En outre, par un singulier hasard, les températures corrigées s'accordent beaucoup mieux, au-dessus de 100°, avec la formule de tension de M. Regnault, que les températures non corrigées, auxquelles ont été empruntées les données pour le calcul des constantes de la formule. La somme des carrés des écarts de toutes les observations faites avec le thermomètre à air, au-dessus de 100°, devient presque quatre fois plus petite lorsqu'on tient compte de l'erreur du thermomètre à air.

Par contre, les calculs indiqués dans la présente Note peuvent

être considérés comme une nouvelle preuve à l'appui de la proposition que j'ai développée antérieurement, savoir, que les observations avec le thermomètre à mercure en cristal, entre 0° et 100°, exigent toutes une correction. Il en résulte, comme le montre immédiatement la représentation graphique de M. Kessler, des écarts assez importants, qui, à 50°, atteignent 0°,12 pour le résultat moyen des observations, et 0°,24 pour quelques-unes prises isolément.

M. Regnault a construit, au moyen des observations simultanées du thermomètre à air et du thermomètre à mercure en cristal de Choisy-le-Roy, une petite table de correction, destinée a ramener les indications de ce dernier instrument à celles du thermomètre à air. Cette table se trouve à la page 371, T. XXVI. Lorsque, avec son secours, on opère la réduction, on trouve, entre les nombres réduits et ceux fournis directment par le thermomètre à air, des différences qui dépassent 0°,10 pour près de la moitié des observations, et qui s'élèvent à 0°,22 et 0°,26 pour plusieurs d'entre elles. L'interpolation graphique, dont M. Regnault s'est contenté, est évidemment insuffisante pour cette réduction, tandis que le tableau donné ci-dessus, p. 124 et 125, montre avec quelle exactitude l'hypothèse, que la marche du thermomètre à mercure en cristal est représentée par une parabole, s'adapte aux observations.

## NOTES

SUR QUELQUES

# CANARDS OBSERVÉS EN HOLLANDE,

PAR

#### J. P. VAN WICKEVOORT CROMMELIN.

Les notes que je présente aux ornithologistes feront connaître le signalement de trois Canards, pris dans des canardières de la Hollande et faisant partie de ma collection. Ces oiseaux offrent, tant par les teintes du plumage que par la forme et la couleur du bec et des pieds, des caractères particuliers, qui, tout en les faisant différer de chacune des espèces connues, les rapprochent cependant plus ou moins de deux d'entre elles; de sorte que je me crois autorisé à les considérer comme hybrides, nés à l'état sauvage de l'union de deux espèces distinctes. Les raisons qui m'engagent à ne pas regarder ces Canards comme appartenant à quelque espèce nouvelle ou peu connue, seront exprimées lorsque je traiterai de ces oiseaux en particulier et principalement du célèbre Milouin qui terminera cet article. Les trois Canards en question seront désignés par les noms réunis des deux espèces dont je les crois originaires. N'ayant pas eu l'occasion d'étudier la trachée de ces oiseaux, je regrette de ne pas avoir de détails à donner sur la construction de cet organe, qui présente d'ordinaire des caractères tout-à-fait intéressants dans les Canards d'origine hybride.

#### Anas boschas et Anas crecca.

Un mâle adulte, qui me fut adressé de Rotterdam, capture le 13 Mars 1868, est pour la taille un peu inférieur au Canard ordinaire; il a le bec formé comme celui-ci, mais un peu plus court, coloré de noir en dessus et de vert foncé sur les côtés, à lamelles plus apparentes, les pieds pareils à ceux de la même espèce. Le dessus de la tête est d'un roux de rouille pointillé d'une teinte plus foncée et un peu plus claire autour de l'œil; au dessous et derrière cet organe se trouve une bande d'un vert sonce à reflets, qui s'étend jusqu'à la nuque; celle-ci est de même couleur, ainsi qu'un large collier qui entoure tout le bas du cou; point de collier blanc. Les joues sont d'un roux ferrugineux, plus foncé à la gorge; cette couleur couvre toute l'étendue entre les deux bandes vertes; elle ne forme pas deux taches distinctes, comme c'est le cas dans les Canards célèbres, tués en Angleterre, dont je traiterai ci-dessous et qui paraissent avoir une même origine hybride; il existe cependant une raie entrecoupée, formée de quelques plumes d'un vert foncé, et traversant la grande tache rousse de haut en bas, réunissant ainsi la bande verte de l'œil au collier du bas du cou. La poitrine est colorée comme chez l'Anas boschas, mais d'une teinte plus claire et marquée de taches pareilles à celles de l'Anas crecca, mais moins distinctes. Les autres parties inférieures semblables à celles du Canard ordinaire, mais les raies en zigzag des flancs moins fines. Le dos comme celui de cette dernière espèce, mais marqué de zigzags comme chez la petite Sarcelle, quoique plus fins. Le croupion et la queue semblables aux mêmes parties de l'Anas boschas; cependant aucune des couvertures supérieures n'est recourbée en haut, et les deux pennes médianes sont pareilles à celles de l'Anas crecca, un peu alongées et pointues comme chez cette espèce. Les ailes et les scapulaires formées comme chez le Canard ordinaire; ces dernières ont cependant des raies en zigzag plus distinctes; couvertures supérieures d'un gris de plomb comme chez la petite Sarcelle; une bande noire surmontant le miroir, qui est noir comme chez la dernière espèce, le beau vert à reflets étant réduit à la partie

supérieure de quelques plumes; seulement un peu de roux au dessus du miroir; une large bande blanche le borde en dessous.

M. de Selys-Longchamps (Additions à la Récap. des Hybrides obs. dans la fam. des Anat. p. 11) donne le signalement d'un Canard conservé au Muséum de Paris comme hybride provenant de l'accouplement du Canard ordinaire avec la petite Sarcelle, et M. A. A. van Bemmelen m'a cédé la description faite par lui d'un oiseau du Musée d'Histoire naturelle de Leyde, regardé comme produit de l'union des mêmes espèces (Ned. Tijdschr. voor de Dierk. II p. 295). Outre les individus que je viens de citer, il paraît qu'il faut considérer comme hybride, né à l'état sauvage de l'accouplement de l'Anas boschas et de l'Anas crecca, le Canard pris dans une canardière de l'Angleterre en 1771, décrit et figuré par Pennant (Brit. Zool. II p. 510, pl. 100 f. 2, 1776) comme espèce nouvelle sous le nom de Bimaculated Duck, ainsi qu'un couple de ces oiseaux capturés à Maldon en Essex dans l'hiver de 1812—1813, décrits par Vigors (Trans. Linn. Soc. XIV, p. 559, 1825) et rapportés par lui, quoique sous quelque réserve, à l'espèce de Pennant. On sait que ce dernier auteur (Arct. Zool. p. 575), de même que Latham (Gen. Syn. VI, p. 521, Ind. Orn. II, p. 862) associa son Bimaculated Duck à l'Anas glocitans de Pallas (Act. Stock. 1779, v. XL, p. 33, t. 1); cette identité ayant été adoptée par plusieurs autres ornithologistes anglais, tels que Montagu (Orn. Dict. I), Bewick (Br. B. II, p. 362), Fleming (Br. An. p. 125), Selby (Br. Orn. II, p. 321), Jennyns (Br. Vert. An. p. 232), Eyton (Cat. Br. B. p. 60, Monogr. Anal. p. 122), Gould (B. of E. V, pl. 363), Macgillivray (Br. B. V, p. 42), Yarrell (Br. B. III, p. 165), Jardine (Br. of G. Br. IV, p. 117), et les naturalistes du continent ayant suivi leur exemple, il en est résulté qu'on considéra longtemps, comme visitant parfois l'Angleterre, l'espèce habitant la Sibérie et connue sous le nom de Anas glocitans, nom qu'il convient de remplacer par celui de Anas formosa, propose par Georgi (Itin. I, p. 168) et ayant sur lui droit de priorité. Temminck cependant (Man. d'Orn. IV, p. 536) exprima déjà quelques doutes sur l'identité spécifique du Bimaculated Duck et de l'Anas formosa; aussi est-on aujourd'hui généralement d'accord sur la distinction spécifique de ces deux oiseaux, de sorte que l'article sur l'Anas glocitans a été supprimé totalement dans la 3ème édition de l'ouvrage de Yarrell sur les Oiseaux de la Grande Bretagne.

A en juger par les descriptions données par Pennant et Vigors de leurs individus, il me semble que l'opinion de M. A. Newton (Proc. Zool. Soc. 1861, p. 393), qui considère le Bimaculated Duck comme hybride provenant de l'accouplement de l'Anas boschas avec l'Anas crecca, est préférable à celle des naturalistes qui y voient le produit de l'union du Canard ordinaire et du Canard siffleur (Anas penelope). La raison qu'il avance à l'appui de son assertion, savoir l'existence des taches foncées à la poitrine, rappelant la petite Sarcelle, m'est une preuve assez valable. Il n'est pas probable que l'hybride en question tire son origine de l'union du Canard Pilet (Anas acuta) et de la petite Sarcelle, comme on l'a présumé également (P. Z. S. 1860, p. 303): plusieurs caractères, tels que la teinte verte au cou, ainsi que la couleur des sus-caudales et celle des pieds, rappelant trop le Canard ordinaire; tandis que l'opinion émise par M. Bree (Birds of Eur. IV, p. 144), qui regarde le canard décrit par Yarrell (l. c.) 1) comme produit du Pilet et du Canard siffleur, ne me paraît pas admissible du tout. Quant à la question, si les Canards cités plus haut et supposés hybrides appartiennent à quelque espèce distincte, on peut, à mon avis, en raisonnant par analogie, la résoudre négativement; car on sait par expérience que les Canards d'une même espèce ne présentent que très-exceptionnellement des variétés individuelles dans la conformation et la coloration des différentes parties du corps, hormis celles dues aux différents états d'âge et de sexe. Or c'est précisément sous ce point que les oiseaux signales comme hybrides de l'Anas boschas et de l'Anas crecca se distinguent entre eux.

<sup>1)</sup> J'ignore si Yarrell a décrit dans sa 20 éd. III, p. 260, un autre oiseau que dans sa 1ère éd. III, où il donne la description de Selby faite sur les sujets de Vigors.

Il paraît par les descriptions que les deux mâles tués en Angleterre et celui de ma collection diffèrent quant à la couleur du bec; le dernier a les pieds grands comme ceux du Canard ordinaire; l'individu de Pennant les avait petits. Mais c'est surtout la différence de coloration du miroir, tant chez les trois sujets que je viens de citer que chez celui décrit par M. de Selys-Longchamps, qui est digne d'attention; car c'est particulièrement cette partie qui est la plus caractéristique et la moins sujette à varier chez les canards appartenant à une même espèce. Le Canard tué près de Douai, en France, dans l'hiver de 1841, et rapporté par Dégland (Orn. eur. II, p. 435) à l'Anas glocitans de Pallas, ne serait également selon M. Vian (Rev. Mag. Zool. 1866, p. 405) que le produit hybride de l'Anas boschas et de l'Anas crecca.

### Anas acuta et Anas crecca.

C'est à la bienveillance de mon savant ami M. A. A. van Bemmelen, Directeur du Jardin Zoologique de Rotterdam, que ma collection est redevable d'un Canard mâle qui a vécu dans cet établissement pendant près de trois ans; car il fut pris dans une canardière de la Hollande le 25 Février 1868 et mourat le 26 Décembre 1870. C'est le même oiseau cité par cet ornithologiste dans son premier Annuaire (Jaarb. Rott. Dierg. I, p. 150) comme hybride provenant de l'accouplement du Canard Pilet (Anas acuta) avec la Sarcelle (Anas querquedula ou circia), erreur qu'il s'est empressé de corriger dans son second volume (Jaarb. Rott. Dierg. II, p. 97), où il signale ce Canard comme produit hybride de l'union du Pilet et de la petite Sarcelle (Anas crecca). Cette manière de voir me paraît la plus rationnelle, puisque ce sont ces deux dernières espèces desquelles l'oiseau en question semble le plus se rapprocher, toutefois sans qu'on puisse l'identifier avec aucune des deux, ni le rapporter à aucune autre espèce connue.

Ce Canard est pour la taille, les formes générales, le bec et les pieds, intermédiaire entre le Pilet et la petite Sarcelle; cependant

il se rapproche le plus de cette dernière. Le dessus de la tête. est brun fonce, varie de petites taches noires comme chez l'Anas acuta; les côtés de la tête, les joues, la nuque et le cou sont colores comme chez l'Anas crecca; toutefois il n'existe pas de raies blanches longeant la bande verte; le rouge des joues est d'une teinte plus claire et traversé par une raie noirâtre qui va de la grande tache foncée de la gorge à la bande verte; la teinte du bas du cou se nuance en noirâtre. La poitrine est pareille à celle de la petite Sarcelle, mais les taches sont moins nombreuses et moins apparentes. Les flancs ressemblent à ceux du Pilet, cependant les zigzags sont moins fins. Les sous-caudales et les rectrices sont pareilles à celles de la dernière espèce, néanmoins les deux pennes médianes sensiblement plus courtes; les couvertures du dessus de la queue sont nuancées comme chez le Pilet, mais ont des bordures claires comme celles de la petite Sarcelle. Le dos et le croupion sont pareils à ceux de l'Anas acuta; les plus longues scapulaires sont formées comme chez cette espèce, mais colorées de gris-brun bordé d'une nuance plus claire. Les ailes, y compris le miroir, ressemblent à celles de l'Anas crecca, mais la bande blanche en dessous de cette dernière partie est aussi large que chez l'Anas acuta.

Un examen réitéré me fait supposer que le Canard conservé au Muséum national de Leyde et décrit (Ned. Tijdschr. Dierk. II, p. 296) comme hybride né de l'union de l'Anas acuta et de l'Anas penelope, pourrait bien être le produit de l'accouplement du Pilet avec la petite Sarcelle. La bande verte des côtés de la tête rappelle la dernière de ces espèces; il est vrai, que la poitrine ne présente pas les taches caractéristiques propres à l'Anas crecca; mais l'absence de ces taches s'explique plus facilement, lorsqu'on regarde le Canard en question comme descendant de cette espèce, que l'existence de la bande verte dans le cas où cet oiseau serait le produit hybride du Pilet et du Canard siffleur.

# Fuligula ferina et Fuligula nyroca 1).

Ce fut encore le zélé Directeur du Jardin Zoologique de Rotterdam qui me mit en possession d'un Canard plongeur mâle, que je regarde, à son exemple (Jaarb. Rott. Dierg. II, p. 97), comme hybride, né à l'état sauvage de l'accouplement du Milouin commun (Ful. ferina) avec celui à iris blanc (Ful. nyroca). Cet oiseau fut capturé dans une canardière de la Hollande, le 23 Février 1870, et mourut le 9 Juin de la même année, après avoir vécu quelque temps dans le Jardin que je viens de citer.

Cet oiseau a le bec conformé presque comme celui du Ful. ferina, mais guère plus long que celui de Ful. nyroca et mesurant 51 millimètres; le tarse et les doigts se rapprochent également le plus de ceux de la seconde espèce, le doigt du milieu mesurant 60 m.; les ailes égalent aussi en longueur celles du même oiseau. Le dessus de la tête comme chez le Milouin commun; les joues, la nuque et le cou pareils à ceux du petit Milouin (F. nyroca), mais avec moins de reflets au-dessus du petit collier brun, qui est moins apparent que chez celui-ci; la poitrine est colorée également comme celle de la dernière espèce, mais le brun ne s'avance pas aussi loin que chez celle-ci et se termine en noirâtre comme chez le F. ferina. Les flancs, le ventre et le dessous de la queue pareils à ceux de la dernière espèce; cependant la teinte du ventre est un peu plus claire, et le noir des sous-caudales est varié de blanc. Le dos, le croupion et le dessus de la queue sont colorés environ comme chez le Milouin commun: Les raies en zigzag semblables à celles de cette espèce, mais la teinte du fond, ainsi que les couvertures supérieures des ailes, tirant plus au brun que chez celle-ci. Le miroir est pour la largeur intermédiaire entre ceux des deux espèces citées; il est d'un blanc sale tirant au grisâtre, mais dépourvu des deux bandes noires propres à celui du F. nyroca. Les rémiges ne présentent que très-peu de blanc

<sup>1)</sup> J'ai conservé à ces espèces le nom générique de Fuligula, parce qu'il a été adopté dans les divers écrits cités ci-dessous, quoique celui d'Aithyia leur revienne par droit de priorité.

et uniquement à la barbe interne; le bord extérieur de l'aile est très-clair, mais non pas d'un blanc aussi pur que chez le petit Milouin.

Yarrell (Br. B. III, p. 247) décrit un oiseau tué en Angleterre, qu'il rapporte au Ful. mariloides de Vigors (Zool. of Captain Beechey's Voyage p. 31, note), espèce de l'Amérique très-voisine du Milouinan (Ful. marila), et visitant accidentellement les côtes de la Hollande (Schlegel, Mus. des Pays-Bas, Anseres p. 28), mais désignée antérieurement par Eyton (Monogr. Anat. p. 157) sous le nom de Ful. affinis. En 1847, M. Bartlett (Proc. Zool. Sw. p. 48) donna la description de trois Milouins capturés dans la Grande Bretagne, et les signala comme espèce nouvelle sous le nom de F. ferinoides 1). Ces oiseaux furent identifiés plus tard, par M. Gould (Proc. Zool. Soc. 1854, p. 95), au couple pris dans les environs de Rotterdam et décrit par Bädeker (Naumannia 1852, II, p. 12), comme espèce inédite, sous la dénomination de Ful. Homeyeri. Enfin ces divers Milouins, tant ceux tués en Angleterre, que les individus pris sur le continent, furent considéres par le Prof. A. Newton (Proc. Zool. Soc. 1860, p. 337), - à l'exemple de M. Jaubert (R. M. Z. 1853, V, p. 117) et de M. de Selys-Longchamps (Add. à la Réc. des Hybr. obs. dans la fam. des Anat. p. 13), qui en signalèrent encore d'autres, capturés en France et en Belgique, — comme hybrides nés à l'état sauvage de l'union du F. serina et du F. nyroca: opinion émise aussi, quoique avec quelque doute, par M. Olph Galliard (Naumannia 1855, V, p. 403, ibid. 1857, VII, p. 66), en annonçant la capture d'un Milouin semblable, faite près de Lyon. La manière de voir des éminents ornithologistes que je viens de citer fut adoptée également par les célèbres professeurs allemands, Naumann (J. f. 0. 1853, I, extra Heft, p. 7) et Blasius (Naum. Nat. Vög. Deutschl. XIII, Schluss p. 305); néanmoins, quelques naturalistes prétendent encore que les Canards plongeurs signalés plus haut

<sup>1)</sup> Je ne connais pas l'article du Zoologist de 1848, où il est traité du Ful. leucoptera, que G. R. Gray (Cat. of Br. B. in Br. Mus. p. 201) dit identique au Ful. ferinoides.

appartiennent à quelque espèce distincte, et même M. E. von Homeyer vient d'émettre de nouvean son opinion sur ce sujet (J. f. 0. 1870, XVIII, p. 433) 1). Si toutefois ces oiseaux formaient une espèce particulière, celle-ci serait à mon avis anormale, car, ainsi que je viens de le rappeler ci-dessus, tant les Canards proprement dits que les Canards plongeurs, appartenant à la même espèce, ne présentent que très-exceptionnellement des variétés individuelles dans les teintes et les formes des différentes parties du corps, non compté celles produites par l'âge ou les saisons. Les Milouins supposés hybrides, nés de l'union du Ful. serina et du Ful. nyroca, quoique se ressemblant sous plusieurs rapports, offrent néanmoins entre eux des différences bien remarquables. Ainsi, à en juger par les mesures données, le type du Ful. Homeyeri, aussi bien que le sujet cité par M. de Selys, aurait le bec et les pieds aussi longs que ceux du Milouin commun; les mâles décrits par M. Jaubert auraient le bec se rapprochant le plus de celui de cette même espèce, tandis que le tarse et les doigts 2) n'excéderaient guère ceux du Ful. nyroca; enfin, l'individu de ma collection ne surpasse que de très peu ce dernier oiseau par la longueur du bec; leurs pieds étant égaux. La coloration de la poitrine et celle des sous-caudales présente également des disparités notables: le mâle adulte décrit par Yarrell et Bartlett, ainsi que ceux pris en Provence et le mien, ayant plus ou moins de la première de ces parties, mais cette teinte manquant totalement chez les sujets de MM. Bädeker et Olph Galliard; ces derniers, comme aussi ceux de M. Jaubert, semblent avoir plus de blanc aux sous-caudales que le mien, et que le mâle adulte tué

<sup>1)</sup> L'espèce de la Sibérie, décrite et figurée par Radde (Reisen S. O. Sib. II, p. 376, T. 15) sous le nom de Ful. Baeri, sur laquelle M. von Homeyer base surtout son opinion, vient d'être signalée par G. R. Gray (Hand List of Birds III, p. 86) comme hybride du Morillon (Ful. cristata), assertion émise déjà par le Prof. A. Newton (The Ibis 1866, p. 118).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) La mesure de 51 millimètres, donnée par M. Jaubert (l. c. p. 119) pour le doigt médian de son F. intermedia, me paraît une erreur typographique. En y comparant la longueur du tarse, je suppose que celle du doigt du milieu était de 61 millimètres.

en Angleterre (le type du Ful. ferinoides), qui aurait le dessous de la queue d'un noir brunâtre.

Même le miroir, qui de toutes les parties du corps est le moins sujet à des variations individuelles, tant dans les nombreuses espèces de Canards proprement dits que dans celles des Milouins, présente chez les oiseaux en question des différences toutes particulières; car, chez ceux tués en Angleterre, comme chez le mâle pris en Belgique et chez les sujets capturés en Provence, le blanc, ainsi que les bandes noirâtres propres au Ful. nyroca seraient plus on moins prononcés; tandis que chez ceux pris en Hollande, comme chez le mâle tué près de Lyon, le miroir présente plus de griscendré et manque de bandes noires chez le mien. Les Canards considérés comme produits hybrides de l'Anas boschas et de l'Anas acuta présentent des disparités individuelles analogues; aussi aucun, même de ceux nés en liberté, n'a-t-il été signalé comme espèce distincte: l'accouplement hybride étant assez prouvé sur des individus vivant en domesticité plus ou moins complète. (P. Z. S. 1831 p. 158, 1860 p. 338; R. M. Z. 1849 I, p. 179; Naum. Nat. Vög. Deutschl. XIII, Schluss p. 308). Quant à l'opinion suggérée par Gloger (J. f. O. 1854 II, p. 408), que le Ful. Homeyeri ne serait qu'une variété d'âge ou de climat du Ful. ferina, je la crois assez réfutée par M. von Homeyer (J. f. 0.1854 II B. p. 66) pour y revenir: Je n'hésite donc nullement à regarder les Milouins signalés plus haut, comme hybrides nés de l'accouplement du Ful. ferina avec le Ful nyroca.

Harlem, Mars 1872.

# DE L'ÉQUATION INTÉGRANTE,

PAR

#### J. DE JONG.

Pour savoir si une équation différentielle est directement intégrable, on peut appliquer le critère déjà donné par Euler, mais déduit par ce grand mathématicien à l'aide des principes des variations. Plus tard on a réussi à établir ce même critère sans avoir recours aux variations. Le Professeur Mayr, de Würzburg, entre autres savants, y est parvenu d'une manière très simple 1). Nommons l'équation différentielle de l'ordre n

$$d^n y = 0. \dots (1)$$

Si nous la différentions partiellement par rapport à y, nous obtenons une équation de la forme suivante

$$N \delta y + P \delta (d y) + Q \delta (d^2 y) + R \delta (d^3 y) + \dots = 0.$$

L'équation (1) sera directement intégrable si les coefficients N, P, Q, etc. satisfont à l'équation

$$N - \frac{dP}{dx} + \frac{d^{2}Q}{dx^{2}} - \frac{d^{3}R}{dx^{3}} + \dots = 0 \dots (2)$$

Cette dernière équation est le critère 2).

Si le critère n'est pas satisfait, il se peut que l'équation (1) s'y prête après avoir été multipliée par un facteur  $\varphi$ . Ce facteur se nomme facteur intégrant. Dans ce cas l'équation (2) devient

<sup>1)</sup> Dans un traité "Der Integrirende Factor und die particularen Integrale", Würzburg, 1868, page 10 et suivantes.

<sup>2)</sup> Si l'équation (1) est linéaire, on obtient en même temps l'intégrale première.

$$N\varphi - \frac{d(P\varphi)}{dx} + \frac{d^2(Q\varphi)}{dx^2} - \frac{d^3(R\varphi)}{dx^3} + \ldots = 0,$$

on bien.

$$\varphi \left\{ N - \frac{dP}{dx} + \frac{d^{2}Q}{dx^{2}} - \dots \right\} - \frac{d\varphi}{dx} \left\{ P - 2\frac{d\varphi}{dx} + 3\frac{d^{2}R}{dx^{3}} - 4 \dots \right\} + \frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}} \left\{ Q - 3\frac{dR}{dx} + 6 \dots \right\} - \frac{d^{3}\varphi}{dx^{3}} \left\{ R - 4 \dots \right\} + \dots = 0 \dots (3)$$

Mayr nomme cette équation, l'équation intégrante de l'équation (1). L'équation intégrante est, ainsi que l'équation (1), de l'ordre n; chacune de ses intégrales particulières est facteur intégrant de l'équation (1). J'ai cru devoir rappeler d'abord ces notions avant de donner un résumé des résultats auxquels je suis parvenu dans mes recherches sur le même sujet 1).

En général, il résulte et de ces recherches et de celles de Mayr, que l'équation intégrante ne peut rien pour les équations différentielles non linéaires. Pour les équations différentielles linéaires, l'équation intégrante est d'une grande valeur. Soit l'équation différentielle linéaire de l'ordre n

$$d^n y = 0 \ldots (4)$$

Nommons son équation intégrante

l'équation (4) sera en même temps l'équation intégrante de l'équation (5). Ce théorème est facilement démontré en formant l'équation intégrante de (5), et en faisant voir que les coefficients de cette équation sont les mêmes que ceux de (4). Mayr a démontré cette identité pour le premier coefficient. J'ai étendu cette démonstration jusqu'au deuxième, qui présentait des difficultés imprévues.

Lorsqu'on connaît une intégrale particulière de (5), on peut former l'intégrale première de (4). Nommons cette intégrale

$$d^{n-1}y=0.$$

Si nous formons son équation intégrante, que nous nommerons, par analogie à ce qui précède,

$$d^{n-1} \varphi = 0$$

<sup>1)</sup> Voir ma thèse universitaire "De Integreerende factor en de Integreerende vergelijking". Leiden, 1871.

la question se pose de savoir quel rapport il existe entre  $d^{n-1} \varphi$  et  $d^n \varphi$ . On est porté a croire que  $d^{n-1} \varphi$  est l'intégrale première de  $d^n \varphi$ . En effet, j'ai pu prouver 1) que l'équation  $d^{n-1} \varphi = 0$  est identique avec l'équation que l'on obtient en réduisant de la manière connue l'équation  $d^n \varphi = 0$  à une équation de l'ordre n-1, au moyen de son intégrale particulière. Les équations différentielles linéaires aux coefficients constants ont été traitées amplement par Euler. Il conclut à la forme de l'intégrale particulière

$$y = e^{\lambda x}$$

par la vue seule de ces équations. L'équation intégrante m'a fourni le même résultat, mais d'une manière théorique <sup>2</sup>).

Soit l'équation différentielle linéaire de l'ordre n, dont le second membre est zéro,

$$d^n y = Ay + B \frac{dy}{dx} + C \frac{d^2y}{dx^2} + D \frac{d^3y}{dx^3} + \dots + M \frac{d^ny}{dx^n} = 0 \cdot \dots \cdot (6)$$

Son équation intégrante sera

$$d^{n}\varphi = A\varphi - B\frac{d\varphi}{dx} + C\frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}} - D\frac{d^{3}\varphi}{dx^{3}} + \dots + (-1)^{n}M\frac{d^{n}\varphi}{dx^{n}} = 0\dots(7)$$

Des équations (6) et (7) il suit, en général, que si y = f(x),

 $\varphi$  sera la même fonction de -x.

Multiplions (6) par  $\varphi$ , (7) par y et soustrayons le second produit du premier, on aura:

$$\varphi d^{n}y - y d^{n}\varphi = B\left(\varphi \frac{dy}{dx} + y \frac{d\varphi}{dx}\right) + C\left(\varphi \frac{d^{2}y}{dx^{2}} - y \frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}}\right) + D\left(\varphi \frac{d^{3}y}{dx^{3}} + y \frac{d^{3}\varphi}{dx^{3}}\right) + \dots + M\left(\varphi \frac{d^{n}y}{dx^{n}} - (-1)^{n}y \frac{d^{n}\varphi}{dx^{n}}\right) = 0 \dots (8)$$

Quelle que soit la valeur des coefficients A, B, C etc., les équations (6) et (7) existent en même temps. Il faut donc aussi

$$d^2y + A dy dx + By dx^2 = X dx^2$$

au moyen d'un facteur  $\gamma$ , si l'équation

$$d^2 \gamma - A d \gamma d x + B \gamma d x^2 = 0$$

est intégrable. Cette équation est l'équation intégrante de la première.

<sup>1)</sup> Thèse précitée, page 50 et suivantes.

<sup>2)</sup> Euler avait presque soupçonné l'existence de l'équation intégrante. Ainsi il dit, dans son Traité de Calcul intégral, qu'il est possible d'intégrer l'équation linéaire

que l'équation (8) soit satisfaite indépendamment de ces coefficients. Chacune des expressions

$$\varphi \frac{dy}{dx} + y \frac{d\varphi}{dx}$$
,  $\varphi \frac{d^2y}{dx^2} - y \frac{d^2\varphi}{dx^2}$ , etc. doit donc être zéro. La première donne par l'intégration

$$\varphi y = \text{const.}; \ldots (9)$$

la deuxième

$$\varphi \frac{dy}{dx} - y \frac{d\varphi}{dx} = \text{const.}; \dots \dots \dots (10)$$

et puisque

$$\varphi \, \frac{dy}{dx} + y \, \frac{d\varphi}{dx} =$$
zéro ,

il en résulte que

Mettant dans cette dernière équation pour  $\varphi$  sa valeur  $\frac{\text{const.}}{y}$  tirée de (9), on aura:

$$\frac{\text{const. } dy}{y} = \text{const., ou bien}$$

$$\frac{1}{y} \frac{dy}{dx} = \text{const., ce qui donne}$$

$$y = e^{cx}, \text{ donc } \varphi = e^{-cx}.$$

Les équations différentielles linéaires de la forme

$$Ay + Bx \frac{dy}{dx} + cx^2 \frac{d^2y}{dx^2} + Dx^3 \frac{d^3y}{dx^3} + \dots + Mx^n \frac{d^ny}{dx^n} = 0$$

devienment linéaires aux coefficients constants par la substitution  $x = e^{\gamma}$ .

Dans cette forme l'intégrale particulière est

$$y=e^{c\gamma}$$
,

et puisque

$$\gamma = lx$$

<sup>1)</sup> Il est aisé de démontrer que ces valeurs de q et de y rendent zéro tous les termes de (8).

l'intégrale particulière de l'équation originale est de la forme  $y = e^{clx} = x^c$ .

Nous avons vu qu'entre les intégrales particulières de l'équation différentielle linéaire aux coefficients constants et de son équation intégrante existe la relation

$$\varphi y = \text{const.}$$

Pour les équations dont les coefficients des dérivées de y sont les puissances consécutives de x, cette relation est

$$\varphi y x = \text{const.}$$

Pour l'équation de Riccati cette relation est

$$\varphi = y;$$

l'équation de Riccati est donc en même temps son équation intégrante. Pour l'équation de Spitzer, réduite à la forme

$$\xi \frac{d^2 \zeta}{d\xi^2} + (p+q+\xi) \frac{d\zeta}{d\xi} + p\zeta = 0,$$

cette relation est

$$\zeta = e^{-\xi} f(p,q,\xi)$$

$$\ell \varphi = f(1-q,1-p,\xi).$$

Pour l'équation

$$x \frac{d^2y}{dx^2} + a\frac{dy}{dx} + q^2xy = 0$$
,

cette relation est

$$\begin{cases} y = f(x, a, q) \\ \varphi = f(x, 2-a, q). \end{cases}$$

Il ne serait pas difficile d'augmenter ces exemples. Dans tous ces cas, si l'on connaît une intégrale particulière de l'équation intégrante, l'intégrale particulière de l'équation différentielle est connue de même, et réciproquement.

Pour ne pas franchir les limites que je dois m'imposer dans ce résumé, je me bornerai à dire qu'à l'aide de l'équation intégrante il ne reste aucune difficulté pour trouver l'intégrale complète des deux catégories d'équations différentielles linéaires, celle aux coefficients constants et celle dont les coefficients sont des puissances de x, quelles que soient les équations qui donnent les diverses valeurs de  $\lambda$  dans l'intégrale

$$y = e^{\lambda x}$$
 et  $y = x^{\lambda}$ .

J'ai tâché d'étendre l'application de l'équation intégrante aux équations différentielles simultanées, mais je n'ai pas réussi. Seulement j'ai pu constater pour le système

$$\frac{dx}{X} = \frac{dy}{Y} = \frac{dz}{Z},$$

que la forme du dernier multiplicateur, tel que le donne Jacobi,

$$\varphi = \frac{\gamma}{\frac{\delta f}{\delta z}}$$

(f(x,y,z)=c étant une intégrale connue du système et  $\gamma = \varphi \frac{\delta f}{\delta z}$ , ne diffère pas du résultat

$$\varphi = \frac{1}{\Theta_{i}} e^{-\int_{0}^{\delta} \left(\frac{\theta_{ii}}{\theta_{i}}\right) dx}$$

 $(\theta, \text{ et } \theta_u \text{ étant les fonctions } X \text{ et } Y \text{ desquelles } z \text{ est éliminée au moyen de l'intégrale } f = c)$ , tel que le donne l'équation intégrante.

### SUR LA

# MÉTÉORITE DE KNYAHINYA

DANS LE

## COMITAT D'UNGHVÄR,

PAR

### E. H. VON BAUMHAUER.

Pen de pluies d'aérolithes ont eu l'avantage d'être observées par un aussi grand nombre de personnes que celle qui tomba, le 9 juin 1866, vers 5 heures, à Knyahinya, près de Nagy-Berez, dans le comitat d'Unghvär. L'illustre savant de Vienne, aujourd'hui décédé, à qui l'étude des météorites a tant d'obligations, le Chevalier W. von Haidinger, fit procéder, avec le soin le plus louable, à l'interrogatoire des témoins de ce grand spectacle et dresser des procès-verbaux de leurs dépositions. Ces documents ont été rassemblés dans deux communications que von Haidinger fit à ce sujet à la classe physico-mathématique de l'Académie impériale des Sciences, à Vienne, et qu'on peut trouver dans les Sitzungsberichte de cette Académie, T. LIV, 2e part., p. 200 et p. 475.

Les phénomènes observés lors de cette chute ne différent pas sensiblement de ceux qui ont été vus et entendus dans d'autres cas analogues. Une détonation violente, comparée à un fort coup de canon, et qui fit vibrer les vitres, fut suivie d'une couple de détonations plus faibles; en même temps on entendit un bruit L'attention ayant été éveillée par cette détonation, on aperçut au ciel un petit nuage, qui se mouvait rapidement, avait environ dix fois la grandeur apparente du soleil et d'où partaient dans tous les sens des rayons de fumée. Ceux qui se trouvaient à une plus grande distance du point où le phénomène éclatait, virent un corps rouge incandescent, ayant la forme d'une poire, entouré d'une lumière bleue, et qui se rapprochait de la terre, sous un angle de 30 à 35 degrés, avec une grande vitesse, en laissant derière lui une traînée de vapeur. Un des témoins affirme avoir observé que ce corps rouge, lançant continuellement des étincelles incandescentes, s'est partagé en deux dans sa course, et qu'alors deux globes de feu sont tombés séparément sur la terre.

Quelques-uns comparent ce corps incandescent à un balai en feu, qu'ils appellent balai de sorcière.

Il est à remarquer que, d'après plusieurs des personnes entendues, ce phénomène atmosphérique aurait duré 4 à 5 minutes, et même que le nuage de fumée émis par le bolide serait encore resté visible pendant 10 minutes après. On prétend aussi avoir positivement senti l'odeur du soufre en combustion, et l'un des témoins, qui avait ramassé une pierre peu de temps après sa chute, déclare que cette odeur n'avait pas encore disparu de ses mains trois jours plus tard.

Le nombre des pierres tombées sur le sol dans cette occasion, toutes avec la croûte caractéristique, a été considérable; les deux plus grandes toutefois, l'une pesant environ 293 kilogrammes, et l'autre presque 37, n'ont été trouvées que trois semaines après date, à la suite d'une exploration spéciale du terrain. Tandis que les divers fragments, évalués par Haidinger à un millier, avec un poids total de 8 à 10 quintaux, ont été éparpillés sur une surface d'environ 2 kilomètres de long et ¾ kilomètre de large, ces deux grosses pierres ont été recueillies à peu de distance l'une de l'autre, 100 pas tout au plus, et à la pointe extrême de l'aire sur laquelle des pierres ont été trouvées. La plus grosse de ces deux masses avait pénétré dans la terre à une profondeur

de 11 pieds, la plus petite ne s'était enfoncée que d'environ 2 pieds. La première s'était brisée par la chute en trois ou un plus grand nombre de fragments, et l'un de ceux-ci avait pénétré moins bas dans le sol que le fragment le plus gros, qui gisait à 11 pieds de profondeur; tout autour du trou percé dans la terre on a également trouvé des débris de la masse. Parmi les pierres de moindre dimension, plusieurs ont été ramassées à la surface même du sol, où elles n'avaient par conséquent pas pénétré. Une pierre de la grosseur d'un œuf fut trouvée sur un linge étendu, qui n'en avait été ni percé, ni roussi; par contre, on trouva en beaucoup d'endroits des branches d'arbre abattues par des pierres. Relativement au degré de chaleur que les pierres présentaient au moment de la chute, les témoignages sont très divergents: tandis que l'un dit avoir ramassé une pierre lorsqu'elle venait de tomber, et ne pas l'avoir trouvée plus chaude que si elle avait été exposée aux rayons du soleil, d'autres déclarent que l'herbe était complétement noircie et brûlée aux points où des pierres étaient tombées.

Von Haidinger a donné pour le poids spécifique de cette météorite, à 20° R., le nombre 3,520. Quant à son analyse chimique, chose assez remarquable, elle n'a encore été faite par personne: du moins mes recherches ne m'ont rien fourni à cet égard. Il m'a donc été particulièrement agréable d'être mis en possession, par M. le professeur H. Vogelsang, d'un petit fragment de sa collection, sur lequel j'ai pu exécuter une analyse complète, par la méthode que j'ai décrite antérieurement, à l'occasion de mon travail sur la météorite de Tjabé.

Avant de communiquer les résultats de cette analyse, je dois toutefois signaler encore l'étude minéralogique que le professeur A. Kenngott, de Zurich, a faite de cette pierre, sur des plaques minces, taillées, examinées au microscope; ce travail a été publié dans les Sitzungsberichte déjà cités, T. LXIX, 2e partie, p. 873.

M. Kenngott dit que la masse, vue à l'œil nu, est finement grenue, et qu'à un grossissement modéré elle présente la texture globulaire. Les grains globuleux et légèrement anguleux sont de

couleur grise, avec des taches jaunes, qui toutefois sont distribuées irrégulièrement, de sorte qu'il n'y a pas lieu de distinguer un élément spécial coloré en jaune. Vue en lames minces, la masse est translucide ou même transparente, mais une matière opaque s'y trouve disséminée. A un grossissement de 30 fois, M. Kenngott a distingué, outre les particules métalliques et les matières opaques, deux minéraux bien caractérisés, l'un incolore et transparent, l'autre gris et seulement translucide, et tous les deux jouissant de la double réfraction. Ces deux minéraux ne sont toutefois pas nettement séparés dans la masse, et, en supposant celle-ci désagrégée, il serait impossible d'en opérer le triage en grains homogènes; les deux minéraux ont pris part conjointement à la formation de la pâte, de sorte que les éléments globuleux sont constitués aussi bien exclusivement par l'une ou par l'autre de ces substances, que par toutes les deux à la fois. Les parties opaques ne jouent, sous le rapport quantitatif, qu'un rôle très subordonné: elles n'ont pas d'influence sur la structure et sont simplement disséminées dans la masse, là où, entre les grains arrondis et anguleux, il reste de la place pour elles. M. Kenngott est d'avis que la masse de la pierre a pris d'elle-même la structure cristalline, et qu'elle ne doit pas être considérée comme un agglomérat de corpuscules formés séparément.

Parmi les matières opaques, M. Kenngott en distingue trois: le fer, de couleur grise, le fer sulfuré magnétique jaune grisâtre (troïlite de von Haidinger), et une substance noire (probablement du fer chromé). Quant à la pâte cristalline, il la regarde comme un mélange de deux silicates, dont l'un, incolore, transparent et soluble dans l'acide chlorhydrique, serait de nature péridotique (olivine), tandis que l'autre, gris, translucide et inattaquable par l'acide chlorhydrique, appartiendrait au groupe pyroxénique (enstatite ou diallage); vu en plaques minces, ce dernier montre des stries, qui paraissent indiquer une texture lamellaire, tandis que le minéral transparent ne présente que de simples fissures.

M. Kenngott donne de belles figures des coupes légèrement anguleuses de quelques-uns des éléments granuleux, et il fait

voir que le fer nickelisère, qui dans cette météorite se présente sous des dimensions relativement faibles, et principalement sous forme d'injection entre les minéraux, enveloppe quelquesois d'une couche mince les grains du silicate transparent.

M. Kenngott a encore remarqué que, dans la flamme du chalumeau, les fragments minces de cette pierre se couvrent seulement en quelques points d'un vernis noir fondu. Placée sur du papier de curcuma humecté d'eau distillée, la poudre de la météorite offre une réaction alcaline évidente et parfois même assez forte.

L'analyse chimique à laquelle j'ai soumis cette matière a fourni les résultats suivants.

Le poids spécifique de la météorite, prise en masse, a été trouvé de 3,515, celui de l'eau à 16°,5 C étant regardé comme unité.

La pierre ayant été réduite autant que possible en poudre fine, dans un mortier d'agate, on en sépara au moyen de l'aimant le fer nickelifère, et après que la partie extraite eut été de nouveau broyée, on la débarrassa, aussi parfaitement que possible, des silicates encore adhérents. Le rapport entre la partie magnétique et la partie non magnétique fut trouvé comme 5,72 : 94,28.

La poudre magnétique, faiblement chauffée dans un courant d'hydrogène sec, fut d'abord traitée par une dissolution froide de bichlorure de mercure au sein d'une atmosphère d'hydrogène, et ensuite par une dissolution chaude de ce bichlorure; dans chacune de ces deux dissolutions séparément, on dosa le fer et le nickel. On trouva sur 100 parties:

1er	traitement	Fer —	55,46	Rapp. 5,5	atom.
				:	
n	27	Nickel —	10,49	1	
2me	n	Fer —	8,00	3	
				:	
77	<b>7</b> 7	Nickel —	5,44	2	1
	Phosphor	re t	races		
	Silicate	inattaqué —	20,19		
			99,58.		

Une partie de la poudre non magnétique fut traitée par l'acide chlorhydrique bouillant, et le gaz dégagé fut conduit dans une dissolution ammoniacale d'argent pour le dosage du soufre : calculé comme monosulfure de fer, le soufre s'élevait, en 100 parties, à 2,48 Fe S.

La poudre non magnétique, après avoir été chauffée dans un courant d'hydrogène, fut traitée à plusieurs reprises par une dissolution bouillante de bichlorure de mercure, pour la débarrasser du fer nickelifère qui s'y trouvait encore; ensuite elle fut calcinée à l'air, opération durant laquelle l'odeur d'acide sulfureux se fit sentir. La poudre fut de nouveau rougie dans un courant de H, de nouveau traitée par le bichlorure de mercure, puis calcinée à l'air: il resta une poudre brun rougeâtre, d'où les acides ne dégageaient plus d'hydrogène sulfuré. Par ce traitement, l'oxydule de fer contenu dans le silicate avait été transformé en oxyde, au moins en grande partie: le résultat de l'examen fit voir que dans le silicate inattaquable par les acides le fer était resté à l'état d'oxydule, tandis que dans le silicate soluble tout l'oxydule avait probablement été changé en oxyde.

Dans 100 parties de la poudre ainsi traitée on trouva, en épuisant d'abord par l'acide chlorhydrique bouillant et ensuite par une solution bouillante de carbonate de soude:

Partie non attaquée	48,31
Acide silicique	18,60
Oxyde de fer, avec traces	
d'oxyde de manganèse	14,76
Magnésie	15,11
Chaux	1,22
Alumine	0,13
Soude	0,64
Potasse	1,07
	99,84.

D'où l'on déduit pour la composition du silicate soluble dans les acides, après avoir ramené par le calcul l'oxyde de fer à l'état d'oxydule:

152 E. H. VON BAUMHAUER. SUR LA MÉTÉORITE DE KNYAHINYA, ETC.

Oxygène.	
Acide silicique 37,16	<b>19,</b> 68
Oxydule de fer, avec traces	
d'oxydule de manganèse 26,54 5,90	<u> </u>
Magnésie 30,18 12,07	
Chaux 2,43 0,70	10.40
Alumine 0,27 0,12	19,48
Soude 1,28 0,33	
Potasse 2,14 0,36	)

Nous avons donc affaire ici, bien incontestablement, à un monosilicate, dans lequel le rapport entre l'oxygène de l'acide silicique et celui des bases est comme 1:1, et plus spécialement à une olivine, où le fer et le magnésium sont entre eux dans le rapport atomique de 1:2, c'est-à-dire, à  $\binom{Fe}{Mg^{\frac{1}{2}}}^2$  Si O<sup>4</sup>.

Une partie de la pierre météorique en poudre fut soumise pendant plusieurs jours à l'action de l'acide chlorhydrique bouillant, et ensuite traitée dans une capsule de platine par une dissolution bouillante de carbonate de soude; ces deux opérations furent encore répétées une couple de fois sur la même poudre, afin d'obtenir autant que possible un silicate qui pût être regardé comme débarrassé d'olivine. L'analyse de ce résidu insoluble, qui était presque blanc, avec une teinte de gris clair, eut lieu en partie au moyen de l'acide fluorhydrique, en partie aussi, surtout pour le dosage de l'acide silicique et des alcalis, par la calcination avec du carbonate de chaux pur et du sel ammoniac, suivant la méthode qui a été décrite par M. J. Lawrence Smith dans le Chemical News de 1871, t. XXIII, p. 222 et 234. Cette méthode, d'après l'expérience que j'en ai, me paraît remplir parfaitement son but; seulement je dois faire remarquer que le fer chromé, qui reste inattaqué dans le traitement par l'acide fluorhydrique, est en grande partie décomposé dans la calcination avec la chaux.

Le résultat de l'analyse du silicate insoluble a été:

## E. H. VON BAUMHAUER. SUR LA MÉTÉORITE DE KNYAHINYA, ETC. 153

Acide silici	que		. 55,79
Oxydule de	fer, ave	c traces	•
d'oxydule	de mang	anèse.	. 11,11
Magnésie .			. 19,38
Chaux			. 3,93
Alumine			. 5,87
Soude			. 1,82
Potasse			. 1,10
Fer chromé		• • • •	. 1,06
			100,06.

Débarrassé du fer chromé, le silicate insoluble a donc la composition suivante.

Oxygène.

Acide silicique 56,35		29,85
Oxydule de fer, avec traces		
d'oxydule de manganèse 11,22	2,49	\
Magnésie 19,58	7,83	
Chaux 3,97	1,13	14,88
Alumine 5,93	2,77	1 1,00
Soude 1,84	0,47	
Potasse 1,11	0,19	)
100,00.	•	

On voit que nous avons ici un bisilicate, où le rapport 1:2 entre l'oxygène des bases et celui de l'acide silicique se vérifie avec une assez grande exactitude. Ce même rapport a été trouvé dans le silicate insoluble des météorites de Chantonnay, Seres et Blansko, toutes étudiées par Berzelius, et de celle d'Utrecht, analysée par moi, tandis que, pour beaucoup d'autres pierres météoriques, les nombres obtenus se rapprochent plus ou moins de ce rapport.

En résumant les résultats de l'analyse, on peut dire que la météorite de Knyahinya se compose approximativement de:

Fer	nickelisère	•	•	5,0
Fer	sulfuré	•	•	2,2
Fer	chromé	•	•	0,8
	ine			•
	licate insoluble			
			1	100,0.

# SUR LA MÉTÉORITE DE L'AIGLE,

PAR

#### E. H. VON BAUMHAUER.

De toutes les chutes de pierres météoriques, il n'en est certainement aucune qui ait attiré au même degré l'attention et qui ait exercé sur l'étude scientifique de ce remarquable phénomène une influence plus décisive, que celle qui eut lieu le 26 avril 1803, vers 1 heure de l'après-midi, à l'Aigle, dans le département français de l'Orne.

Jusqu'à la fin du dernier siècle, en effet, les récits de pierres tombées du ciel étaient regardés comme des fables, à ce point même que tout homme ayant quelque prétention à la science aurait rougi d'ajouter foi à un phénomène aussi évidemment contraire à toutes les lois naturelles, et bien plus encore de conserver dans sa collection ou de soumettre à l'étude les masses minérales auxquelles on attribuait une origine atmosphérique. Ce furent surtout Edward Howard et le Comte de Bournon qui combattirent ces préventions. Ayant comparé différents échantillons qui figuraient, à titre de pierres tombées du ciel, dans le cabinet de minéralogie de Greville, ils reconnurent la grande analogie que ces matières avaient entre elles et les différences qui les séparaient des matières terrestres, ce qui les conduisit à appuyer, dans les Philosophical Transactions de 1802, les idées, regardées jusque-là comme purement fantastiques, que Chladni avait émises, en 1794, dans son remarquable opuscule: Ueber den Ursprung der von Pallas und andern gesundenen Eisenmassen. Ces idées, toutefois, ne trouvèrent encore que peu de crédit, surtout en France, et une lutte à ce sujet

était précisément entamée, au commencement de 1803, entre de Bournon et le savant français Patrin, lorsque l'abondante pluie de météorites de l'Aigle, qui répandit de 2 à 3000 pierres sur une superficie d'environ 3 kilomètres de long sur 1 de large, et dont l'authenticité fut constatée par des milliers de témoins oculaires, vint lever tous les doutes sur ce point important.

La première nouvelle, arrivée à Paris, fut accueillie par beaucoup de personnes avec un sourire d'incrédulité, de sorte que le ministre de l'Intérieur crut devoir charger l'illustre Biot de procéder, sur les lieux mêmes, à une enquête minutieuse concernant la vérité du récit, enquête qui eut lieu deux mois après la chute et dura neuf jours.

Le rapport dans lequel Biot sit connaître le résultat de ses recherches, et qui occupe 42 pages in—4° des Mémoires de la classe des Sciences mathématiques et physiques de l'Institut national de France, T. VIII, p. 224 et suiv., 1806, est, à cause des soins extrêmes mis à établir la certitude absolue des faits observés, une pièce des plus importantes.

Les manifestations extérieures qui accompagnèrent cette pluie de météorites sont celles qu'on retrouve habituellement dans ce phénomène naturel.

A une distance considérable de l'endroit où les pierres sont tombées, par ex. à Verneuil, Caen, etc., on a observé un globe de feu très éclatant; mais à l'endroit même on n'a remarqué qu'un petit nuage obscur, qui se déplaçait peu, et dans lequel éclataient de fortes décharges, entendues à 30 kilomètres à la ronde. En même temps se faisait entendre un bruit qu'on a comparé à celui d'un incendie de cheminée, et de plus, pour ceux dans le voisinage de qui les pierres atteignaient le sol, un sifflement semblable à celui que produit une balle de fusil en traversant l'air. Les pierres les plus pesantes, dont une de 8,5 kilogrammes, furent trouvées à la limite sud-est extrême de l'aire elliptique envahie, aire qui était dirigée du sud-est au nord-ouest, avec une déclinaison d'environ 22°; les pierres les plus petites, parmi lesquelles il y en avait de 7 à 8 grammes, furent recueillies à l'autre extrémité

de l'aire, et, entre deux, celles d'une dimension moyenne.

Les témoins oculaires déclarent tous qu'ils ont senti une odeur de soufre, et que les pierres elles-mêmes dégageaient cette odeur avec tant de force, qu'on était obligé de les éloigner des appartements où on les avait apportées. Biot dit même qu'il a perçu une forte odeur de soufre en cassant une des pierres. Plusieurs témoins déclarent, en outre, que les pierres, au moment de la chute, étaient brûlantes au toucher, et que dans les premiers temps elles se laissaient rompre très facilement, de sorte qu'elles n'acquirent que plus tard la grande dureté qu'elles présentent aujourd'hui.

Biot donne, à la page 265, l'analyse que le citoyen Thenard a faite pour lui de quelques-unes de ces pierres, mais il n'indique pas quelle a été la méthode analytique suivie:

Silice 46
Oxyde de fer 45
Magnésie 10
Nickel 2
Soufre, environ 5
108

Les 8 % d'excédant doivent être attribués à l'oxygène absorbé par le métal dans l'opération. Biot dit que les résultats obtenus par Thenard concordent avec ceux que Vauquelin avait trouvés par l'analyse d'une pierre déjà envoyée antérieurement, de l'Aigle, à Fourcroy. La description de cette analyse faite par Vauquelin et Fourcroy peut se lire dans les Annales du Muséum National d'Histoire naturelle, T. III, Paris, 1804, p. 106; je la communique ici en résumé, comme preuve, et du peu de valeur qu'on doit lui accorder, et de l'état où se trouvait alors la chimie analytique. La pierre réduite en poudre fut digérée deux fois avec de l'acide chlorhydrique étendu, ce qui donna lieu au dégagement d'un gaz, qui avait l'odeur de l'hydrogène sulfuré, mais ne consistait pourtant pas tout entier en ce produit. Le résidu non dissous — plus de la moitié de la matière employée — était incolore et composé, d'après les auteurs, de silice pure (il n'a été

tenu aucun compte du silicate qui en fait partie). De la solution chlorhydrique on précipita par l'ammoniaque à chaud, sans oxydation préalable, l'oxyde de fer; on trouva environ 36 % de ce métal faiblement oxydé. A la liqueur ammoniacale on ajouta de la potasse en solution, qui précipita la magnésie entraînant un peu de nickel; ensuite le nickel fut précipité par de l'eau tenant en dissolution de l'hydrogène sulfuré. Fourcroy donne comme résultat de l'analyse:

Silice	. 53
Oxyde de fer.	. 36
Magnésie	. 9
Nickel	. 5
Soufre	. 2
Chaux	_
	104

Les 4 % trouvés en trop proviennent, comme ci-dessus, de l'oxydation éprouvée par les métaux au courant de l'opération.

Depuis cette analyse, la pierre de l'Aigle n'a plus fait, que je sache, l'objet d'aucun examen chimique, ce dont on peut à bon droit s'étonner, attendu que dans les diverses collections de mété-orites cette pierre ne manque presque jamais. Tout ce que j'ai encore pu découvrir, c'est que Laugier<sup>1</sup>) a trouvé dans la météorite de l'Aigle, de même que dans ceux de Vérone, d'Ensisheim, d'Apt et de Barbotan, environ 1 % de chrome.

Le poids spécifique de cette masse pierreuse a été déterminée par plusieurs observateurs, savoir:

Reuss 3,584
v. Schreibers 3,626—3,490
Blesson 3,279
Rumler (sans croûte) 3,4791
(avec croûte) 3,3910

En considération de la grande importance historique qui revient à la pluie de météorites de l'Aigle, et aussi à cause du caractère chondritique prononcé de la substance de ces masses, j'ai pensé qu'il valait la peine d'en faire une analyse détaillée.

<sup>&#</sup>x27;) Annales du Muséum d'Histoire naturelle, T. VII, p. 92 (1806).

L'échantillon que je possède est recouvert en grande partie d'une croûte noir brunâtre, terne, assez lisse. La masse de la pierre, examinée dans la cassure, est en partie blanc grisâtre, en partie gris foncé; ces deux nuances, ou bien se fondent insensiblement l'une dans l'autre, ou bien sont entremêlées sous forme de veines. Dans la masse on distingue des globules, les uns de couleur claire, les autres gris, ainsi que des portions arrondies qui sont entourées de veines noires. Quand elle est taillée en lame mince, on y découvre sous le microscope quelques globules gris qui sont striés, comme dans la météorite de Knyahinya. Le fer, doué de l'éclat métallique, se voit en abondance, tant en gros grains qu'en couches minces, au milieu de la masse pierreuse; le fer sulfuré ne s'y trouve qu'en grains fins.

Les résultats de l'analyse chimique, qui a été effectuée exactement de la même manière que pour la météorite de Knyahinya, sont les suivants.

La densité de la pierre, comparée à celle de l'eau à 10°,5 °C. a été trouvée égale à 3,607.

L'eau distillée extrait de la pierre des traces de sulfate de chaux. Le triage par l'aimant a donné 10,22 de parties magnétiques

Dans la partie magnétique on a trouvé sur 100 parties:

sur 89,78 de poudre non magnétique.

Dans la poudre non magnétique il a été trouvé 2,01 de fer sulfuré, et cette même poudre, après qu'elle eut été débarrassée tant du fer nickelifère magnétique adhérent que du fer sulfuré, a donné:

Silicate	n	on	1	ati	ta	qu	lé,	. •	•	48,21
Acide s	ili	ci	qu	0	•	•	•	•	•	17,35
Oxyde de fer, avec traces										
d'oxy	le	de	<b>a</b> 6	<b>18</b>	n	za	ně	8	Э.	16,67
Magnesi	e	•	•	•	•	•	•	•	•	13,08
Chaux.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	3,04
Alumine		•	•	•	•	•	•	•	•	0,09
Soude.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	0,37
Potasse	•	•	•	•	•	•	•	•	•	0,42
										99.23

De ces chiffres on déduit par le calcul, pour la composition du silicate attaquable par les acides:

•	O	
Acide silicique		18,63
Oxydule de fer, avec traces		
d'oxydule de manganèse30,39	6,75	1
Magnésie	10,60	
Chaux 6,16	1,76	1050
Alumine 0,18	0,08	19,53
Soude 0,75	0,20	
Potasse 0,85	0,14	, !
100,00		•

Bien que la proportion d'oxygène des bases soit ici un peu plus grande que celle de l'acide silicique, il n'est pourtant pas douteux qu'on ait encore affaire à un monosilicate, l'olivine. Le léger déficit en acide silicique peut être attribué, ou bien à ce qu'il est resté de l'oxyde de fer provenant du fer sulfuré ou du fer nickelifère, ou bien à ce que le carbonate de soude n'a pas extrait complétement l'acide silicique mis en liberté; on est conduit à cette dernière supposition par la composition trouvée pour le silicate insoluble dans les acides. Il faut encore remarquer dans cette olivine la proportion assez forte de chaux, car, sur 9 atomes de bases, il y a 1 atome de chaux. La formule probable est, d'après cela,

$$\begin{pmatrix} \operatorname{Fe} \frac{1}{3} \\ \operatorname{Mg} \frac{5}{9} \operatorname{Ca} \frac{1}{9} \end{pmatrix}^{2} \operatorname{Si} O^{4}.$$

Anida siliniana

Le résidu obtenu après des traitements prolongés par l'acide chlorhydrique et le carbonate de soude, résidu qui était blanc grisâtre, a fourni à l'analyse les résultats suivants:

Acide silicique 50,00	
Oxydule de fer, avec traces	
d'oxydule de manganèse 12,38	
Magnésie 17,65	
Chaux 4,02	
Alumine 5,12	
Soude 1,05	
Potasse 1,99	
Fer chromé 1,42	
99,96.	
La composition du silicate insoluble est donc:	
Aeide silicique 57,16	30,5
Ovedule de fer avec traces	•

54 22

28 Acide a Oxydule de fer, avec traces d'oxydule de manganèse. . . 12,56 2,79 7,16 Magnésie . . . . . . . . . . . 17,91 1,17 4,08 Chaux . . . . . . . . . . . . . . 14,26 2,44 Alumine . . . . . . . . . . . . 5,12 0,52 2,02 81,0 1,07

Le rapport entre l'oxygène des bases et celui de l'acide n'est pas exactement de 1:2, mais de 1:2,1. Je pense toutefois que le chiffre trop élevé de l'acide provient, comme il a été dit cidessus, de ce que la silice mise en liberté, lors de la décomposition de l'olivine, n'a pas été complétement enlevée dans le traitement par le carbonate de soude.

Comme résultat général de l'examen, nous pouvons dire que la météorite de l'Aigle se compose, en moyenne, de:

Fer nickelifère. Fer sulfuré Fer chromé	. 1,8
Sulfate de chaux	*
Olivine	
Bisilicate	. 44,3
	100.0.

### SUR LES

# POISONS À FLÈCHE AFRICAINS,

PAR

#### A. W. M. VAN HASSELT.

(Communiqué à l'Académie des sciences d'Amsterdam le 25 mars 1871.)

Tandis que l'histoire des poisons à flèche asiatiques et sudaméricains est déjà assez complète, par un contraste singulier nous ne savons encore que très peu de chose touchant ceux qui sont en usage, tant à la chasse qu'à la guerre, chez quelques peuplades d'Afrique. Les traités de toxicologie ne font qu'une mention très sommaire des poisons à flèche de cette partie du monde. Dans la seconde édition de mon Manuel (1856) le peu que j'avais pu en dire se réduisait à ceci: "qu'ils nous sont encore à peu près inconnus". Le Traite de toxicologie de Husemann, publié dix ans plus tard, et même le Supplément à cet ouvrage (1867) n'ajoutèrent rien à nos connaissances. Dans ces trois dernières années toutefois, grâce à différents documents imprimés, tant anciens que nouveaux, et grâce surtout à l'examen d'une couple de flèches provenant du Cap de Bonne-Espérance, j'ai pu acquérir quelques notions nouvelles, qui, tout imparfaites qu'elles soient encore, ne me semblent pas entièrement indignes de l'attention de l'Académie.

Les Bédouins, les Kabyles et les autres tribus du nord de Archives Néerlandaises, T. VII.

l'Afrique ne paraissent plus aujourd'hui se servir de flèches empoisonnées; les journaux français de médecine militaire, — pas plus que les rapports publiés en Espagne sur la dernière guerre avec le Maroc, — n'en font absolument aucune mention. Je n'ai rien trouvé non plus à cet égard dans les relations de l'expédition que les Anglais ont faite, il y a quelques années, en Abyssinie. Chez toutes les peuplades de race maure ancienne qui habitent le nord du continent, — de même que dans la plus grande partie de nos possessions des Indes orientales, — l'are et les flèches paraissent avoir été remplacés, au moins à la guerre, par les armes à feu.

En ce qui concerne l'Afrique centrale, quelques relations de voyage parlent, d'une manière très vague, de l'emploi de poisons à flèche, entre autres celle de Barth et celle plus récente de W. von Harnier (Reise am Obern-Nil); ce dernier voyageur, à propos des poisons en usage chez plusieurs tribus nubiennes, telles que les Tschirs, et chez les Mandaris de la Nigritie centrale, se borne à dire qu'ils sont de couleur "blanche" et étendus sur des pointes en "bois d'ébène". (Il s'agit donc ici, selon toute apparence, d'une espèce de poison à flèche encore totalement inconnue et différente de celle dont il sera question plus loin).

Relativement à la côte orientale (y compris Madagascar), j'ai trouvé annoté par M. Arnott, — je ne me rappelle plus où,— que spécialement la tribu nègre des Somaulis, à l'intérieur du pays bordé par le golfe d'Aden, fait usage de poisons à flèche d'une action analogue à celle des Strychnées (appartenant par conséquent aussi à une autre variété que les spécimens dont nous nous occuperons ci-dessous).

Sur la côte occidentale de l'Afrique, près de nos (?) établissements autour du fort St. George d'Elmina, chez les Ashantis et les Fantis, pas plus que chez la population nègre de Commendah, on ne paraît se servir de flèches empoisonnées; du moins il n'en est fait aucune mention dans les Rapports sur la dernière expédition de notre marine dans ces contrées. Il est vrai que l'arc et les flèches paraissent encore faire partie de l'équipement

ordinaire d'une des divisions 1) de la garde d'Amazones du roi voisin de Dahomey (ces femmes-guerriers sont aussi armées d'un court sabre et d'un couteau-poignard, dont j'ai reçu des spécimens de M. Gramberg); mais je crois me rappeler, d'après une relation de voyage d'un officier de la marine française, insérée dans le Tour du Monde, que les longues flèches des Amazones ne sont pas empoisonnées, pas plus que les javelots ou les lances dont quelques-unes se servent. Dans les contrées de l'intérieur, situées également à l'occident, mais un peu plus au sud, dans la Haute et la Basse Guinée, l'usage des flèches empoisonnées est au contraire répandu, surtout parmi les chasseurs d'éléphants ou "pahouins". C'est ce que racontent, indépendamment l'un de l'autre, deux voyageurs qui ont parcouru ces pays. D'abord l'Anglais Clapperton, qui a pénétré en Nigritie en partant du golfe de Bénin. Il a constaté le fait surtout dans les environs de Kiama, près de la rivière Eyo (bras du Niger), chez la tribu des Boussanais ou Bouissanais (Hugo Clapperton, Reis in de binnenlanden van Afrika, Opper-Guinea, Rotterdam, Wed. Allart, 1830, t. I, p. 144 et 155). Des renseignements tout semblables, sur l'emploi des flèches empoisonnées à la chasse, sont donnés par M. Griffon, chirurgien de la Marine française, qui, parti de la côte du Gabon, a exploré, plus à l'intérieur, le Vieux-Calabar (Archives générales de médecine, Juill. 1865, et, probablement de la même source, Gazette médicale de Paris, 1866, nº. 37'.

Dans l'Afrique méridionale, enfin, et plus spécialement dans les pays du Cap, les indigènes font usage de flèches empoisonnées, non-seulement à la chasse, mais aussi à la guerre, dans les combats qu'ils se livrent entre eux et dans les attaques dirigées contre les Européens. Ce n'est pas tant sur le littoral, chez les Cafres, que dans l'intérieur, chez les Hottentots dits "sauvages", ou "vrais" Bosjesmans, que l'on rencontre cet usage. Dès avant 1832, Lichtenstein en avait signalé l'existence chez celles de leurs tribus qui errent sur les rives du fleuve Orange (Reisen im Südlichen

<sup>1)</sup> Une autre division de ces Amazones est armée de longs fusils.

Africa, t. II), mais c'est seulement dans l'été de 1868 que j'ai moi-même eu quelques renseignements directs, grâce à une communication obligeante de M. K. G. F. Briedé, du Cap de Bonne-Espérance, qui se trouvait à cette époque à la Haye. Voici un extrait de la lettre qu'il m'écrivit à ce sujet:

La Haye, le 22 juin 1868.

# "Monsieur!

J'ai rapporté de l'Afrique méridionale, comme pouvant avoir de l'intérêt pour la science ethnologique, un arc et un carquois de flèches. Je vous envoie une couple de ces flèches, en vous priant de me faire connaître, si c'est possible, la force du poison et l'espèce de contre-poison qu'il conviendrait d'y opposer, connaissance qui pourrait m'être utile lorsque je serai retourné, comme je compte le faire bientôt, dans les parties intérieures du pays. Ces flèches ont été enlevées, au commencement de janvier de la présente année, aux Bosjesmans sauvages des bords du fleuve Hartebeest, dans un combat soutenu contre eux par les habitants''.

Après avoir soumis à une étude expérimentale provisoire, faite en commun avec mon ami le Dr. Kooyker, officier de santé de 1ère classe, l'action du poison des flèches mentionnées dans cette lettre, je communiquai les résultats de notre étude à M. Briedé, en l'autorisant, conformément à son désir, à les publier dans le Journal du Cap, après son retour.

Postérieurement à cette époque, je cherchai encore une fois dans les livres quelque supplément d'information concernant les poisons à flèche africains; tout ce que je pus découvrir, ce fut le nom de Krebs, cité par M. Husemann, sans aucune autre indication, parmi les auteurs qui ont traité ce sujet. Or, par un singulier hasard, m'étant arrêté, six mois plus tard, devant l'étalage d'un bouquiniste, mes yeux tombèrent tout d'abord sur un petit volume, dont la planche dépliée représentait un Bosjesman armé de son arc et de ses flèches. Je m'en saisis avidement: c'était une

dissertation imprimée à Berlin, d'une date déjà assez ancienne (1832), et portant pour titre: De Afrorum veneno sagittario, auctore G. Krebs.

Après cette introduction, je vais maintenant faire connaître le peu de données positives que j'ai pu réunir sur les poisons à flèche des Africains. Je ne m'occuperai toutefois que de celui dont on fait usage dans l'intérieur de la Guinée et de celui des Bosjesmans des environs du Cap; le premier sera désigné sous le nom de poison à flèche de la Guinée, le second sous celui de poison à flèche du Cap.

### ORIGINE BOTANIQUE.

a. Du poison à flèche de la Guinée.

Il provient, selon les propres termes de Clapperton (loc. cit.), du Kongkonie, plante grimpante, de la grosseur du mollet de l'homme, qui s'enroule autour du tronc et des branches de grands arbres et s'élève jusqu'à leur sommet. L'écorce des jeunes rameaux a la couleur de celle du noyer, l'écorce du tronc et des vieilles branches est lisse et blanchâtre comme chez le frêne. Les feuilles sont rudes et ridées, et elles laissent exsuder, de même que les branches, une résine visqueuse. La fleur est composée de cinq pétales, qui convergent, en se rétrécissant, vers un même point, d'où pend un support, ou calice, d'environ deux pouces de longueur; elle a à peu près la grandeur de la fleur de notre Primevère, mais elle est d'un jaune plus foncé (en un autre endroit, Clapperton dit que la fleur est petite et blanchâtre, avec un très long pédoncule). La capsule séminifère, au centre de fleur, est longue d'environ un pied et demi, et présente dans sa partie la plus grosse un diamètre de plus de deux pouces. Les graines sont petites et entourées d'une matière laineuse formant enveloppe.

D'après M. Griffon (loc. cit.), cette plante (ou une autre?) porte le nom indigène de iné (aussi inée, inaye, onage). Il ne parle que des semences poilues qui servent à la préparation du poison, et il les décrit comme des graines à aigrettes plumeuses,

ayant la forme et la grandeur des semences ordinaires de melon, et contenues en grand nombre dans une gousse longue de 15 à 20 centimètres. M. Griffon, — ou plus probablement M. Pelikan, qui paraît avoir reproduit ces renseignements, — présume qu'elles proviennent d'une espèce d'Echites. Le voyageur anglais et le voyageur français me semblent avoir ici en vue une seule et même plante, et les indications de l'un et de l'autre, quelque incomplètes qu'elles soient, ne s'opposent pas à ce que la supposition du second puisse être exacte. Dans la tribu des Echiteae de l'ordre des Apocynaceae d'Endlicher, sous-ordre des Euapocyneae, qui fournit en général beaucoup de genres vénéneux, — il est fait mention de l'existence de plusieurs "frutices volubiles" et "lactescentes" à "semina comosa" etc. Quant à l'espèce toutesois, il est impossible de former même une simple conjecture. Bien plus, il y a doute qu'on ait affaire ici à un véritable Echites, car ce genre, ainsi qu'à bien vouln me l'apprendre notre confrère M. C. A. J. A. Oudemans, ne se trouve peut-être pas en Afrique, De Candolle (Prodromus, VIII, p. 446) le décrivant, à une couple d'exceptions près, comme exclusivement propre à l'Amérique.

# b. Du poison à flèche du Cap.

Relativement à la provenance de celui-ci, les sources que j'ai trouvées ne fournissent que des noms, nulle part une description botanique. C'est ainsi que Lichtenstein indique, d'une manière générale, les Euphorbiaceae, — Endlicher, en particulier, les Euphorbia cereiformis, virosa, heptagona (latex), — Henkel, dans une hypothèse émise en passant, le Hyaenanche globosa (fruits). D'autres accusent, dans la famille des Anacardiaceae, le Rhus toxicodendron (latex), ou une autre espèce de Rhus, appelée, Wabie' (sue des racines). Je trouve encore cité, dans les Amaryllideae, le Haemanthus toxicarius (bulbe). Krebs, enfin, pense que le poison à flèche du Cap ne se compose pas seulement d'extraits de ces plantes âcres', ou d'autres encore, mais qu'il y entre aussi des humeurs et des sucs d'animaux', de serpents ou de lézards. Je ne comprends pas comment l'auteur a pu prétendre que son hypothèse est confirmée par l'analyse

chimique que lui (ou Erdmann) a exécutée (voir cette analyse plus loin). Je crois au contraire que les faits connus, au moins en ce qui regarde l'action du poison, ne s'accordent que peu ou point avec toutes ces "hypothèses". Pour le moment, nous devons avouer notre ignorance au sujet de l'ingrédient essentiel du poison à flèche du Cap. Eu égard à la similitude d'action physiologique, on serait plutôt tenté de le chercher dans le même genre de plantes auquel est attribué le poison à flèche de la Guinée. J'admets volontiers, d'ailleurs, qu'il y entre aussi des principes desucs végétaux âcres; moi-même j'ai eu l'occasion, en transvasant à l'aide d'un siphon une solution légèrement acidulée de la matière, d'en recevoir quelques gouttes dans la bouche, et j'ai senti sur la langue et dans le gosier une saveur particulière, irritante, comme poivrée, et qui persistait pendant longtemps.

Propriétés physico-chimiques.

a. Du poison à flèche de la Guinée.

Clapperton seul donne quelque indication à cet égard, et il se borne à dire que le poison est une "pâte collante" obtenue par la décoction des graines du "Kongkonie".

b. Du poison à flèche du Cap.

Il est décrit par Krebs comme une "substantia atrofusca, nitida, solida, sicca, tenax, viscida, odoris specifici, in veneno calefacto nauseosi saporis acri-amari, aqua solubilis, relicto sedimento nigro pulverulento"; description qui s'accorde très bien avec mes propres observations, sauf en ce qui regarde l'odeur, dont mon échantillon n'offrait que peu ou point de traces. D'après l'étude chimique faite dans le temps par Erdmann, et dont je ne puis apprécier avec compétence la valeur scientifique 1), le principe toxique devrait

<sup>1)</sup> Dans l'introduction de sa dissertation, Krebs témoigne au professeur Erdmann sa reconnaissance pour cette "analysis acccuratissima". Je crois me rappeler que notre confrère M. G. J. Mulder, parlant probablement de cette même analyse, que les journaux de chimie auront sans doute reproduite à cette époque, a dit quelque part: "que les recherches d'Erdmann sur le poison à flèche de l'Afrique ne nous avaient, au fond, rien appris". Je suppose que mon savant ami n'a pas lu cette dissertation en original; du moins il me semble que, pour l'époque (1832), le travail d'Erdmann n'est pas si totalement dépourvu de mérite.

être cherché dans une "matière extractive" azotée, non volatile, soluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique; le poison analyse renfermerait d'ailleurs, outre beaucoup de tannin, des carbonates, sulfates et chlorures de potassium, de sodium et de calcium. Il s'y trouverait, de plus, des résines inoffensives et de la gomme élastique, provenant de plantes à suc laiteux; cela me paraît en effet très probable, d'abord à cause des caractères physiques de la substance, qui est gluante et qui, même desséchée, ne se laisse presque pas réduire ou poudre, et ensuite parce qu'elle émulsionne fortement l'eau dans laquelle on cherche à la dissoudre ou à la diviser. Krebs mentionne encore, que l'élévation ou l'abaissement de la température ne font rien perdre de sa force au poison, et que celui-ci conserve toute son activité pendant très longtemps, vu que les échantillons sur lesquels il expérimentait avaient été rapportés par son frère "bien des années" auparavant. C'est là une propriété que tous les poisons à flèche des Indes orientales et occidentales, autant qu'ils me sont connus, partagent avec cette substance toxique africaine.

Les stèches, qui reçoivent l'enduit du poison africain, sont faites, à en juger d'après la figure de Krebs, aussi bien que d'après mes propres observations, d'une espèce de roseau solide; elles ont la grosseur de flèches ordinaires et une longueur médiocre, de 7 décimètres (celles de Krebs mesuraient 2 à 2½ pieds de Prusse). Vers le bas elles sont garnies de plumes, à la manière ordinaire; au bout antérieur elles présentent une entaille, dans laquelle se trouve fréquemment fixée une petite plaque triangulaire de fer, d'environ 2 centimètres, bien affilée aux angles et aux côtés, qui sont égaux. Dans les flèches de Krebs cette plaque était recouverte de poison, dans les miennes elle n'en portait pas; mais, chez toutes, le poison se trouvait en abondance sur le roseau, au-dessous du fer. Il est vrai que sur les pointes en fer des flèches, pas plus que sur les lances et les criss, le poison ne persiste en général pas longtemps, vu qu'il est entraîné avec la rouille qui se détache. D'après le témoignage du frère de Krebs, la fabrication d'une pareille flèche et de son triangle de fer, faconné avec l'aide

seule du marteau et de la pierre à aiguiser ("malleo et cote"), coûte souvent jusqu'à 24 heures de travail aux Bosjesmans, qui ne paraissent pas connaître l'art de forger à chaud. — L'arc, qui sert à lancer ces flèches, ne m'est pas connu de visu, mais, d'après la figure et la description de Krebs, il serait long de 5 pieds de Prusse, fait d'un bois pesant, et garni d'une corde ayant la grosseur d'un tuyau de plume et formée de tendons animaux tordus.

Mode d'action physiologique.

a. Du poison à flèche de la Guinée.

Relativement à ce point, je n'ai trouvé que l'extrait d'une courte communication du célèbre physio-toxicologue russe Pelikan (v. Griffon, loc. cit.). Il en résulte que les graines ci-dessus décrites, qui servent à la préparation du poison à flèche de la Guinée, appartiennent, d'après des expériences sur des animaux (on ne dit pas lesquels), au groupe si caractéristique des poisons du cœur. "Le cœur s'arrête bientôt, en systole; les pulsations des oreillettes continuent encore quelque temps."

Dans l'ouvrage de Clapperton je n'ai rien rencontré qui eût trait à la manière d'agir du poison; il dit seulement, pour donner une idée de l'énergie de l'action: "qu'une seule des flèches empoisonnées des chasseurs d'éléphants suffit à tuer, en une heure de temps, un éléphant adulte".

# b. Du poison à flèche du Cap.

Krebs, qui paraît avoir disposé d'une quantité considérable de matière, a fait, en association avec Hertwig, professeur à l'Ecole vétérinaire de Berlin, un grand nombre d'expériences touchant l'action du poison, non-seulement sur des pigeons, des poules, des lapins, des chiens, des chats, mais aussi sur des moutons, des veaux et des chevaux. Le poison fut administré des différentes manières généralement en usage, quelquefois avec, mais plus souvent sans ligature de l'œsophage, en doses assez élevées, de 5 jusqu'à 20 grains et plus, à l'intérieur et à l'extérieur, à l'état naturel ou après différentes dissolutions et opérations chimiques. Ces expériences mirent parfaitement en évidence, non-seulement

la puissance léthifère du poison, mais aussi la rapidité possible de son action, rapidité variable d'ailleurs suivant la dose, le point d'application et le mode d'opération; plusieurs des animaux sur lesquels on avait expérimenté succombèrent au bout de 1, 2 ou 3 heures; d'autres après ½ heure, ¼ d'heure; quelques-uns en un temps encore un peu plus court, en 10 minutes; un même, auquel on avait administré l'extrait alcoolique, au bout de 5 minutes. Les principaux phénomènes observés durant la vie (l'inspection cadavérique ne fit rien découvrir de remarquable ou de caractéristique) fournirent le tableau général d'empoisonnement suivant: agitation, vertiges, dilatation de la pupille, tremblement, vomissements, selles liquides, miction fréquente, dyspnée, palpitations du cœur, au commencement parfois très violentes 1), convulsions, perte générale des forces et paralysie des membres.

En considérant cette série de symptômes, je ne fais aucune difficulté de me ranger à l'avis de Krebs, qui regarde le poison à flèche des Bosjesmans comme appartenant, en général, aux poisons narcotico-âcres, et comme offrant, en particulier, une grande analogie symptomatologique avec un poison mieux connu, l'upas antiar des Asiatiques 2). Mais, comme Krebs ne pouvait connaître l'action particulière que ce dernier exerce sur le cœur, action qui n'a été découverte que longtemps après par MM. Kölliker et Pelikan, j'ai cru devoir porter mon attention spécialement sur cet organe. Ne disposant que d'une très petite quantité du poison à flèche du Cap, je ne pouvais songer à répéter en grand les expériences de Krebs sur les animaux, ce qui d'ailleurs, vu le soin apporté à son travail, ne paraissait pas nécessaire. Je

<sup>1)</sup> Dans une expérience, sur un pigeon, les palpitations étaient si fortes qu'elles donnaient lieu à un bruit (perceptible, paraît-il, à l'oreille non armée et même à distance): Cor enim, vertebrarum columnam violenter feriens, somme excitavit, tanquam duo corpora dura pulsarentur!"— Nos propres expériences, sur des grenouilles, ne nous ont offert aucun vestige d'accélération ou de renforcement des mouvements du cœur.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) "Similitudo ejus apparuit inprimis cum veneno Indorum Orientalium, quod *Upas anthiar* vocatur (*loc. cit.*, p. 18).

me suis donc proposé simplement de combler une lacune de ce travail, en bornant mes recherches à étudier l'action du poison sur le cœur mis à nu des grenouilles, surtout afin de décider si l'analogie présumée entre les deux poisons à flèche se maintient aussi en ce point.

Dans l'été de 1868, mon collègue le Dr. Kooyker, (moi même étant à cette époque chargé de l'enseignement chirurgical à la ci-devant Ecole de médecine militaire d'Utrecht), eut la bonté de faire pour moi, dans le laboratoire toxicologique de cette Ecole, quelques expériences préliminaires sur des grenouilles, expériences d'où nous crûmes déjà pouvoir inférer une certaine action paralysante da poison sur le cœur. Ce n'est qu'au printemps suivant que nous eûmes ici l'occasion de reprendre ces recherches, et alors la réaction physiologique si caractéristique des poisons du cœur se manifesta avec évidence. A ma prière, MM. le professeur Kthne et le dr. Sanders voulurent bien faire également quelques essais avec le poison du Cap dans le laboratoire physiologique d'Amsterdam, mais il me fut communiqué par l'intermédiaire du dr. Kooyker, et aussi par écrit, que ces essais avaient fourni un résultat négatif, au point de vue de l'action de la matière comme "poison du cœur". 1) En présence de cet insuccès, nous avons ern devoir tout récemment répéter encore une fois l'expérience, et nous avons constaté de nouveau, d'une manière indubitable, l'action spécifique exercée sur le cœur.

Voici comment nous avons procédé, en différentes occasions, sur une dizaine de grenouilles, et ce que, dans 8 de ces cas, nous avons observé comme résultat général, diversifié seulement par quelques légères nuances.

On opérait toujours sur deux grenouilles à la fois, dont le cœur seul était mis entièrement à découvert, de la manière connue. On comparait alors pendant quelques minutes la force et la rapidité

<sup>1)</sup> Je ne m'explique ce résultat qu'en supposant qu'on n'a pas employé une dose suffisante du poison, qui, étant un mélange complexe, ne contient qu'une proportion relativement faible de l'agent actif; peut-être aussi a-t-on négligé d'ajouter au poison, avant de l'administrer, un peu d'acide étendu.

des pulsations du cœur, et on notait cette dernière. Une des deux grenouilles, toujours la plus faible, la plus petite, — parfois même un individu œdémateux ou pigmenté, quand on n'en avait pas d'autres à sa disposition, — recevait simplement, par un petit coup de ciseaux, une blessure superficielle à la peau du dos, ou à celle de l'aine lorsque l'animal était épinglé sur une planchette.

L'autre individu, toujours le plus grand et le mieux portant, était blessé exactement de la même manière, après quoi, à l'aide d'une mince baguette de verre, on introduisait dans le canal sous-cutané de la plaie, aussi profondément que possible, \(\frac{1}{4}\) ou tout au plus \(\frac{1}{2}\) grain de poison à flèche, préalablement délayé en une bouillie claire avec quelques gouttes d'acide acétique fortement étendu. Comme contre-épreuve, on injectait souvent aussi quelques gouttes de cet acide chez les animaux qui ne recevaient pas de poison.

Chez les grenouilles non empoisonnées, le cœur continuait à battre pendant des heures entières avec la même énergie et suivant le même rhythme, et plus d'une fois il exécutait encore ses pulsations le lendemain, quoique plus lentement et avec plus de réplétion. Chez les individus auxquels le poison à flèche avait été administré, on voyait au contraire avec évidence, surtout par la comparaison répétée, non-seulement la fréquence des pulsations diminuer peu à peu 1), mais aussi la réplétion du ventricule

<sup>1)</sup> Il suffira de mentionner ici comme exemple une de nos expériences, les autres n'en différant guère que par un peu plus ou un peu moins de rapidité de l'action.

Intoxicatio	11′20″	in	1'	ictus	28	perfecti	ventriculorum
	11′30″	"	"	<b>"</b>	28	minus "	
	11'40"	"	#	"	26	imperfecti	. #
	11'45"	//	"	"	25	"	"
1	11/55"	"	"	"	22	valde "	N
	12'10"	"	//	"	20	"	auricularum
	12′30″	"	"	"	16	"	. 11
	12'50"	"	"	"	14	<i>II</i>	"
	1'45"	"	"	"	12	" viz	perceptibiles "
	2'20"	"	"	"	0	(obiit)	

déconvert devenir de moins en moins complète; par suite, la paroi du cœur, du sommet à la base, pâlissait de plus en plus, et finalement le ventricule restait presque entièrement vide en systole, tandis que la diastole, bornée exclusivement aux oreillettes, se continuait encore quelque temps d'une manière plus ou moins accusée; dans la dernière période, la fréquence des pulsations ne se laissait plus compter que sous une incidence favorable de la lumière, et par une corrugation ou un mouvement vermiculaire à peine perceptible de la paroi ventriculaire exposée au regard.

C'est seulement après cette période que, dans toutes nos expériences, la contractilité musculaire générale disparaissait à son tour. Plusieurs fois nous avons vu les grenouilles, alors qu'il y avait déjà arrêt presque complet du cœur, encore capables de se retourner du dos sur le ventre; et encore plus tard, nous avons vu, à la suite d'irritations mécaniques, les membres et les paupières exécuter des mouvements réflexes, ce qu'il n'était plus possible d'obtenir du cœur, même au moyen de piqûres d'épingle. Finalement, les muscles volontaires sont aussi envahis de plus en plus par la paralysie, qu'interrompent de temps en temps de légères convulsions.

Le temps qui s'écoulait avant la mort variait suivant la taille des animaux, la saison de l'année et surtout la dose du poison; toutefois la cessation complète, non-seulement des contractions du cœur, mais aussi des mouvements respiratoires et musculaires, ne se produisait pas aussi rapidement dans nos expériences que dans la plupart de celles de Krebs (faites avec des doses plus fortes). Le temps de mort le plus court que nous ayons observé, avec les quantités administrées, a été de 3 heures environ; le temps le plus long exigé pour l'arrêt dn cœur et l'extinction de toute manifestation vitale s'est élevé à plus de 24 heures 1).

Pour ce qui regarde le début visible de l'action exercée sur le

<sup>1)</sup> Dans la séance de l'Academie du 19 mars 1870 j'ai montré aux membres présents cet individu, au moment où, le cœur étant devenu complétement inactif, les mouvements réflexes des muscles volontaires persistaient encore à un faible degré.

cœur, — reconnaissable à ce que l'organe commence à montrer une réplétion moindre, tout en conservant à peu près la même fréquence de pulsation, — nous l'avons vu souvent apparaître assez tôt, mais jamais avant un intervalle de 10 minutes.

Les expériences de Krebs sur des animaux de grande taille, complétées par les nôtres sur le cœur des grenouilles, autorisent-elles maintenant à conclure que le poison à flèche du Cap présente la même composition ou la même origine que l'upas antiar? Je suis loin de le croire. Malgré la grande analogie d'action physiologique, analogie déjà soupçonnée par Krebs et qui, d'après le résultat de nos expériences, s'étend aussi au cœur, le poison à flèche du Cap me paraît pourtant un "poison du cœur" moins énergique et d'un effet moins rapide que l'antiar, bien que nons n'ayons pas encore fait à ce sujet d'épreuves ou de contre-épreuves comparatives.

Tout en n'osant pas l'affirmer, je pense aussi que l'Antiaris toxicaria ne se trouve pas en Afrique. On est en tout cas beaucoup moins fondé à regarder ce végétal comme fournissant l'ingrédient principal du poison à flèche du Cap, qu'à chercher la plantemère de cet élément toxique dans une espèce d'Echites (?), identique ou analogue à celle dont les semences paraissent servir à la préparation du poison à flèche de la Guinée.

Quant aux autres plantes vénéneuses citées ci-dessus comme pouvant entrer aussi dans la composition du poison à flèche du Cap, il n'y en a aucune qui à ma connaissance appartienne aux poisons du cœur 1), parmi lesquels se rangent d'ailleurs dans l'ordre de leur énergie, (après l'Antiaris, qui occupe le sommet de la série): le Tanghinia venenifera, le Helleborus viridis, certaines espèces de Digitalis, probablement aussi le Nerium Oleander et le Physostigma venenosum (qui fournit les

<sup>1)</sup> Quelques auteurs français rapportent aussi à ce groupe deux poisons à flèche dits de l'Amérique, le vao et le corroval. D'après mes études, j'ai de la peine à croire qu'ils soient réellement originaires de ce pays, et je les regarde comme des spécimens de l'upas antiar et tieuté de l'Inde orientale introduits en Amérique.

fèves du Calabar). On peut voir à ce sujet les travaux de MM. Pelikan, Dybkowsky, Laschkewich et autres.

La première et la dernière de ces plantes, — qu'on pourrait appeler plantes cardicides, — étant originaires de l'Afrique, il n'y aurait rien d'étonnant à ce qu'on en fît usage, dans cette partie du monde, pour la préparation du poison à flèche, d'autant plus qu'elles y sont employées comme poison d'une autre manière, par exemple dans les ordalies ou jugements de Dieu de certaines tribus nègres.

Mais, comme il est très probable que beaucoup d'autres poisons végétaux ont une action analogue à celle des "poisons du cœur", et comme on ne possède guère d'indications botaniques de quelque valeur au sujet du poison à flèche du Cap, il est pour le moment impossible de déterminer, d'après l'action physiologique et la composition chimique encore imparfaitement connue, à quelle plante vénéneuse sont dues les propriétés léthifères de ce poison. On pourrait même conjecturer qu'il y entre, à titre d'élément actif, une matière toxique animale. D'après Krebs, en effet, ou plutôt d'après les indications éparses de voyageurs en Afrique, des serpents venimeux et des reptiles sauriens seraient parfois employés comme ingrédients, entre autres aussi par les Bosjesmans.

Or nous savons, surtout par les expériences répétées de M. Vulpian, que le venin des glandes cutanées du Triton palustris et du Rana bufo 1) produit, au moins sur de jeunes vertébrés et sur des animaux inférieurs, un effet analogue à celui des poisons du cœur fournis par les plantes. Il n'est donc pas même absolument certain que le principe actif du poison à flèche du Cap soit bien d'origine végétale. Pourtant je dois faire remarquer, relativement au virus des crapauds et des salamandres aquatiques, qu'il n'agit pas aussi directement sur le cœur que le poison à flèche du Cap, l'upas antiar et d'autres vrais "poisons du cœur", mais que son action paralysante s'exerce seulement sur cet organe, — d'une

<sup>1)</sup> M. Cl. Bernard croit savoir (?) que le poison à flèche employé dans la Nouvelle-Grenade a pour ingrédient essentiel le venin de crapaud.

manière plus secondaire, — après la paralysie générale du système musculaire volontaire.

Quoi qu'il en soit, il y aurait un intérêt réel à ce que mon travail très superficiel engageât les physio-toxicologistes à soumettre l'action, la nature et l'origine du poison à flèche des Bosjesmans, — qu'on pourrait sans doute obtenir en quantité suffisante du Cap de Bonne-Espérance, — à une étude comparative sérieuse, pour laquelle le temps et l'occasion me font complétement défaut dans ma position actuelle.

De ce qui précède, je crois toutefois qu'il est permis de tirer dès à présent les conclusions suivantes:

- 1°. Dans les poisons à flèche de l'Afrique, il paraît y avoir lieu de distinguer, tout comme dans ceux de l'Asie et de l'Amérique, différentes espèces et variétés.
- 2°. En contraste avec la précision de nos connaissances sur l'origine et la préparation des poisons à flèche de ces deux dernières parties du monde, il existe encore beaucoup d'incertitude sur celles des poisons à flèche du Cap.
- 3°. Sous le rapport botanique, ce n'est réellement que pour le poison à flèche de la Guinée qu'il a été donné quelques indications ou même de simples suggestions.
- 4°. Sous le rapport de l'action physiologique, le poison à flèche des contrées intérieures du Cap paraît avoir une grande analogie avec celui de la Guinée.
- 5°. L'élément essentiel de l'un et de l'autre est peut-être fourni par une espèce d'*Echites*.
- 6°. Les expériences de M. Pelikan et les nôtres paraissent mettre hors de doute que tous les deux appartiennent aux poisons du cœur" de l'école toxico-physiologique:

AMSTERDAM, mars 1871.

# **DÉMONSTRATION NOUVELLE**

DE LA

## PROPRIÉTÉ ASSOCIATIVE

DE LA

# MULTIPLICATION DES QUATERNIONS,

PAR

### J. VERSLUYS.

Dans ce qui suit j'ai en vue la signification géométrique des quaternions. Le but est de donner du principe associatif de la multiplication des quaternions une démonstration analogue à la démonstration du principe distributif et plus simple que les démonstrations géométriques que Hamilton et Möbius en ont données.

Les notations de Hamilton sont employées et je suppose comme lui que le multiplicateur est placé à gauche du multiplicande.

Je suppose connues les propriétés suivantes des quaternions:

$$\frac{v_1}{v} \pm \frac{v_2}{v} = \frac{v_1 \pm v_2}{v}$$

$$S(q \pm q_1) = Sq \pm Sq_1$$

$$V(q \pm q_1) = Vq \pm Vq_1$$

$$K(q \pm q_1) = Kq \pm Kq_1$$

$$q \cdot q_1 = q : Rq_1$$

$$K(q \cdot q_1) = Kq_1 \cdot Kq_1$$

Propriété distributive.

§ 1. Considérons en premier lieu trois quaternions dont les plans passent par une même droite et qu'on appelle collinéaires. Prenons

$$(q+q_1)q_2.$$

ARCHIVES NÉERLANDAISES, T. VII.

Quand v est un vecteur situé dans la droite d'intersection des plans des trois quaternions, on peut prendre trois autres vecteurs, en sorte qu'on ait:

$$q = \frac{v_1}{v}$$
,  $q_1 = \frac{v_2}{v}$ ,  $q^2 = \frac{v}{v_2}$ .

Le produit précédent peut donc s'écrire:

$$\left(\frac{v_1}{v} + \frac{v_2}{v}\right) \frac{v}{v_3} = \frac{v_1 + v_2}{v} \cdot \frac{v}{v_3} = \frac{v_1 + v_2}{v_3}$$

$$\left(\frac{v_1}{v} + \frac{v_2}{v}\right) \frac{v}{v_3} = \frac{v_1}{v_3} + \frac{v_2}{v_3}$$

$$\left(\frac{v_1}{v} + \frac{v_2}{v}\right) \frac{v}{v_3} = \frac{v_1}{v} \cdot \frac{v}{v_3} + \frac{v_2}{v} \cdot \frac{v}{v_3}$$

$$\left(q + q_1\right) q_2 = q q_2 + q_1 q_2$$

La propriété distributive des quaternions collinéaires est donc démontrée à l'égard du multiplicateur.

De la même manière on démontre pour des quaternions collinéaires  $(q-q_1) q_2 = q q_2 - q_1 q_2$ .

§ 2. Pour démontrer la même propriété à l'égard du multiplicande, prenons les conjugués des deux membres de

$$(q + q_1) q_2 = q q_2 + q_1 q_2.$$
 $K\{(q + q_1) q_2\} = K(q q_2 + q_1 q_2)$ 
 $K q_2 K(q + q_1) = K q q_2 + K q_1 q_2$ 
 $K q_2 (K q + K q_1) = K q_2 . K q + K q_2 . K q_1$ 

Dans cette équation Kq,  $Kq_2$  et  $Kq_3$  sont trois quaternions collinéaires et arbitraires. Ecrivant

• 
$$Kq = q_3$$
,  $Kq_1 = q_4$ ,  $Kq_2 = q_5$ , on a pour trois quaternions collinéaires

$$q_5 (q_3 + q_4) = q_5 q_3 + q_5 q_4.$$

De la même manière on démontre

$$q_5 (q_3 - q_4) = q_5 q_3 - q_5 q_4$$

§ 3. La propriété distributive étant démontrée à l'égard du multiplicateur et du multiplicande, on a pour des quaternions collinéaires

$$(q+q_1)(q_2+q_3) = qq_2+qq_3+q_1q_2+q_1q_3$$
.  
De même pour un plus grand nombre de quaternions.

§ 4. Considérons en second lieu trois quaternions droits ou vecteurs. On a

$$(v + v_1) v_2 = (v + v_1) : R v_2 = \frac{v + v_1}{R v_2}$$

$$(v + v_1) v_2 = \frac{v}{R v_2} + \frac{v_1}{R v_2} = v v_2 + v_1 v_2.$$

La propriété distributive de la multiplication des vecteurs est donc démontrée à l'égard du multiplicateur.

§ 5. Pour déduire de ce qui précède que la propriété distributive est vraie à l'égard du multiplicande, il suffit de répéter les raisonnements du paragraphe 2.

On a donc pour 3 vecteurs quelconques:

§ 6. La propriété distributive étant démontrée à l'égard du multiplicateur et du multiplicande, on a pour 4 vecteurs quelconques:

$$(v + v_1)(v_2 + v_3) = v v_2 + v v_3 + v_1 v_2 + v_1 v_3$$
. De même pour un plus grand nombre de vecteurs.

§ 7. Quand de 3 quaternions l'un est scalaire, on peut regarder œlui-ci comme le quotient de deux vecteurs, situés dans la droite d'intersection des plans des deux autres quaternions. Trois quaternions dont l'un est scalaire peuvent donc être regardés comme 3 quaternions collinéaires. Par conséquent: la propriété distributive est vraie pour trois quaternions dont l'un est scalaire.

De même, quand 2 ou 3 quaternions sont scalaires.

§ 8. A présent prenons quatre quaternions quelconques q,  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$ . On a:

$$(q+q_1)(q_2+q_3) = \{S(q+q_1) + V(q+q_1)\}(q_2+q_3).$$
 D'après le § 7 on a:

$$(q+q_1)(q_2+q_3) = S(q+q_1) \times (q_2+q_3) + V(q+q_1) \times (q_2+q_3)$$

$$(q+q_1)(q_2+q_3) = S(q+q_1) \{S(q_2+q_3) + V(q_2+q_3)\} + \cdots$$

$$V(q+q_1) \{S(q_2+q_3) + V(q_2+q_3)\}.$$

D'après le même § on a ensuite:

$$(q+q_1)(q_2+q_3) = S(q+q_1)S(q_2+q_3) + S(q+q_1)V(q_2+q_3) + V(q+q_1)S(q_2+q_3) + V(q+q_1)V(q_2+q_3).$$

Pour les produits du dernier membre on a:

$$S(q+q_1)S(q_2+q_3) = (Sq+Sq_1)(Sq_2+Sq_3) = SqSq_2 + SqSq_3 + Sq_1Sq_2 + Sq$$

Des derniers membres des quatre équations on a additionné les 4 produits qui se trouvent dans une même colonne verticale.

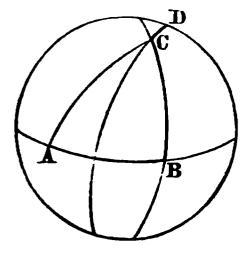
La dernière équation exprime la propriété distributive pour des quaternions quelconques.

## Propriété associative.

§ 9. D'après l'arithmétique la multiplication de tenseurs est associative. Il nous suffit donc de démontrer la propriété associative pour des verseurs, que nous représenterons par des arcs de grands cercles d'une sphère.

Considérons en premier lieu le cas où le plan du troisième facteur contient le dividende du produit des 2 autres facteurs. On peut alors représenter les 3 verseurs par 3 arcs AB, BC et CD, de sorte que 2 arcs successifs ont une extrémité en commun (Voir fig. 1).

F16. 1.



### On a:

CD.BC.AB=CD.AC=AD, et (CD.BC)AB=BD.AB=AD; done CD.BC.AB=(CD.BC).AB et cette équation exprime la propriété associative de trois verseurs pour te cas où le troisième verseur passe par le dividende du produit des autres verseurs.

§ 10. Quand le deuxième facteur est scalaire, on a immédiatement CD.l.AB = CD.(l.AB) = (CD.l)AB.

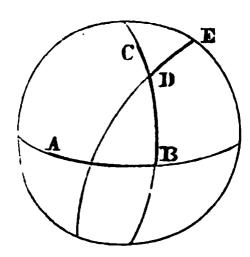
Ceci est un cas particulier du cas précédent.

§ 11. A présent tâchons de réduire la multiplication de 3 verseurs

quelconques aux cas des paragraphes 9 et 10. La différence entre la multiplication de 3 verseurs quelconques et le cas du § 9 est que, dans la multiplication des verseurs quelconques (voir fig. 2) DE.BC.AB,

D est différent de C.

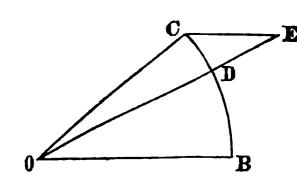
Fig. 2.



Remarquons en premier lieu qu'on peut regarder un verseur donné OB: OC (voir fig. 3) comme la somme d'un quaternion qui a un angle donné BOD et d'un scalaire:

$$\frac{OC}{OB} = \frac{OE + EC}{OB} = \frac{OE}{OB} + \frac{EC}{OB},$$
ou 
$$\frac{OC}{OB} = \frac{OE}{OD} \cdot \frac{OD}{OB} + \frac{EC}{OB}.$$

Fig. 3.



 $\frac{OE}{OD}$  et  $\frac{EC}{OB}$  sont deux scalaires que nous

représenterons successivement par k et l. Nous avons donc

$$\frac{OC}{OB} = k \frac{OD}{OB} + l,$$

on dans la figure 2

$$BC = k \cdot BD + l$$

On a, d'après le § 9,

DE. 
$$(kBD.AB) = (DE.kBD)AB$$
,  
d'après le § 10 DE.  $(l.AB) = (DE.l)AB$   
DE $\{(kBD+l).AB\} = \{DE.(kBD+l)\}AB$   
DE.  $(BC.AB) = (DE.BC)AB$ 

Cette équation exprime la propriété associative de la multiplication de 3 verseurs quelconques.

## REMARQUES.

1. Dans la démonstration des deux principes mentionnés cidessus, nous avons commencé chaque fois par un cas particulier. Dans le § 1 nous avons supposé que le plan de l'un des quaternions passe par le diviseur de la somme des autres quaternions. Dans le § 9 nous avons supposé que le plan de l'un des quaternions passe par le dividende du produit des autres quaternions.

2. Hamilton a donné du principe associatif, outre ses démonstrations indépendantes du principe distributif, une démonstration qui est fondée, comme la démonstration des paragraphes 9 à 11, sur le principe distributif. Il partage pour cela chaque quaternion en 4 parties q = a + bi + cj + dk, et fonde la démonstration sur les lois des vecteurs i, j, k.

Dans la démonstration précédente un quaternion n'est partagé qu'en deux parties et les lois de i, j et k ne sont pas appliquées.

- 3. Le Dr. Hermann Hankel, dans son intéressant ouvrage "Vorlesungen über Complexen Zahlen und ihre Functionen," a donné du principe distributif une démonstration qui n'est pas rigoureuse. Il dit, page 184 en bas: "Für alle diese einzelnen Glieder ist aber das distributive Princip schon in (1) und (2) nachgewiesen". Cela n'est vrai que pour trois des quatre "Glieder". Dans le développement de  $(V_{\alpha} + V_{\beta})(V_{\gamma} + V_{\delta})$  on applique le théorème démontré ci-dessus dans les paragraphes 4 et 5.
- 4. Dans le § 4 la propriété distributive de la multiplication des vecteurs est démontrée à l'aide de la division des vecteurs. Cette démonstration sera reconnue naturelle, si l'on remarque qu'il y a partout un rapport intime entre la multiplication et la division des quaternions, et que la relation

$$\frac{v_1}{v} + \frac{v_2}{v} = \frac{v_1 + v_2}{v} ,$$

qui définit l'addition des quaternions, exprime en même temps la propriété distributive de la division des vecteurs.

GRONINGUE, novembre 1871.

### RAPPORT GÉNÉRAL

SUR LES

# OBSERVATIONS DE L'ÉCLIPSE TOTALE

DU 12 DÉCEMBRE 1871,

dressé d'après les rapports partiels des différents observateurs, à l'île de Java, par l'Ingénieur en chef du Servive Géographique des Indes-Orientales,

LE

### Dr. OUDEMANS.

- 1º. La couronne était d'un blanc pur. Sur l'île Lawoungan (dans la baie de Poivre) et à Buitenzorg on n'y vit aucune trace de coloration; les couleurs perçues par quelques observateurs dans les Régences du Préanger, paraissent avoir été de nature subjective. Néanmoins, l'aspect des fleurs et d'autres objets colorés indiquait une teinte jaunâtre, dont la cause est encore incertaine.
- 2º. Les rayons de la couronne étaient variables; il est vrai qu'on n'y a pas vu de changements rapides ou soudains, mais ils changeaient lentement, en conséquence naturelle du mouvement de la lune devant le soleil.
- 3º. Les rayons clairs, aussi bien que les rayons moins clairs on fissures obscures (dark rifts), s'étendaient jusqu'au bord de la lune. C'est un point que j'ai constaté avec pleine certitude, tant à l'œil nu que dans le chercheur du télescope, et d'autres observateurs à l'île Lawoungan l'ont constaté tout comme moi.
- 4°. Aucune chromosphère, si l'on comprend par là une couche inférieure de l'atmosphère solaire, haute de quelques minutes. Pas autre chose que la couche de matière des protubérances, haute seulement de quelques secondes au-dessus du bord, sauf, bien entendu, les éruptions qui formaient les protubérances. Au commencement et vers la fin de la totalité, cette couche fut visible pendant quelques secondes; c'est le phénomène sur lequel l'astronome royal d'Angleterre fixait l'attention en 1842, et par

suite duquel, lorsqu'on ne le connaît pas, on peut se tromper de quelques secondes en observant à l'œil nu le commencement ou la fin de la totalité.

Cette couche était très brillante, et avait la lueur connue, douce et violette, des protubérances. Comme il est dit plus haut, la couronne se composait de rayons tout à fait blancs; il faut donc conclure que ladite couche basse de matière des protubérances contribuait fort peu à la production de la couronne, et qu'au contraire la lumière blanche du soleil en était la cause principale; ce qui se trouvait confirmé par l'absence de tout rapport entre les protubérances et les rayons. Quant à la part qu'a pu y avoir la diffraction de la lumière solaire par les bords de la lune, ou la lumière reçue et transmise par des molécules flottant dans l'éther, c'est une question qui reste encore à examiner.

5°. Une photographie instantanée de la couronne, prise par M. Dietrich, a plus l'aspect d'un phénomène de rayons que d'une espèce d'atmosphère; il semble donc que la partie optique est le principal élément de la couronne.

Sur les copies de la photographie, les deux parties les plus basses de la couronne ont une hauteur de deux et de trois minutes; cette dernière correspond précisément à une protubérance. Les rayons qui s'étendaient le plus loin étaient longs de dix minutes.

- 6°. S'il a existé quelque influence du phénomène sur la marche journalière de l'aiguille aimantée, cette influence a été minime, car un examen préliminaire des observations faites à Buitenzorg et à Batavia, sous la direction de M. le Dr. Bergsma, a donné un résultat tout à fait négatif.
- 7°. Par la polarisation radiale de la couronne, observée à Buitenzorg par M. Bergsma, il est prouvé que, outre le phénomène optique causé par les rayons solaires rasant le bord de la lune, il existe encore, plus près du soleil, des molécules réfléchissantes.
- 8°. Les ombres dites mouvantes (flying shadows), probablement un phénomène d'interférence, ont été vues très-distinctement à Buitenzorg avant et après l'éclipse totale; tandis qu'on n'en a rien vu sur l'île Lawoungan ni à Tjilentap. Elles semblaient être situées dans des plans auxquels la direction au soleil était per-

pendiculaire, et s'éloignaient du soleil; leur distance mutuelle doit avoir été de 2 à 3 décimètres. A l'occasion d'éclipses totales futures, un examen minutieux de la nature et de l'origine de ces ombres linéaires sera d'une extrême importance.

- 9°. Sur les photographies du soleil partiellement éclipsé on voit des anneaux concentriques, dont l'origine est également incertaine, mais qui, selon mon opinion, trouvent peut-être leur explication dans les cônes lumineux qui résultent des réflexions intérieures dans le système de verres dont est composé l'objectif.
- 10°. Les cornes du soleil partiellement éclipsé se sont présentées de temps en temps comme émoussées ou rompues, plus que ne pouvaient l'expliquer les irrégularités du bord de la lune. Il devra être décidé par des observations ultérieures jusqu'à quel point on a affaire ici à une illusion optique.
- 11º. Avant la totalité, M. Metzger a vu des rayons tangentiels sortant des cornes et longs seulement d'un tiers de rayon lunaire, tandis qu'à Batavia, où l'éclipse n'était pas totale, le lieutenant de Marine Bruyn a vu, lors de la plus grande phase, des rayons radiaux, sortant de la circonférence de l'astre éclipsé, aux deux côtés des cornes.

Evidemment, le premier phénomène peut être expliqué, en admettant la nature optique des rayons de la couronne, par la position d'une montagne escarpée au bord de la lune; tandis que le second phénomène est sans doute le commencement des rayons d'une couronne.

- 12°. A Buitenzorg, MM. les Docteurs Bergsma et Scheffer ont vu et décrit un rayon en forme de lancette, comme on en a déjà observé plusieurs fois; l'explication est toujours attendue.
- 13°. Parmi les formes de protubérances décrites par Secchi, telles qu'il a appris à les connaître par la contemplation quoti-dienne selon la méthode de Zöllner, on a remarque les jets, les amas, et les nuages.
- 14°. Les observations du commencement et de la fin de l'éclipse totale et de la fin de l'éclipse entière à Lawoungan (Oudemans et Soeters), Buitenzorg (Woldringh) et Batavia (Colonel van Gogh et Lieutenant de Marine Bruyn) feront le sujet d'un autre rapport.

### SUR LA PRODUCTION ARTIFICIELLE

# DE QUELQUES-UNES DES PRINCIPALES FORMATIONS CALCAIRES ORGANIQUES,

PAR

### M. P. HARTING.

Professeur a l'Université d'Utrecht.

Les pages qui suivent ne sont qu'un compte rendu sommaire d'une série de recherches entreprises dans le but de faire naître, en dehors des organismes vivants, certaines formations calcaires, qui se rencontrent chez les animaux comme parties constitutives de leur squelette, en déterminant la combinaison du carbonate et du phosphate de chaux, à l'état naissant, avec des matières organiques.

Une condition essentielle pour arriver à ce résultat, c'est de suivre la nature aussi exactement que possible, dans le calme et la lenteur de son activité. On peut réaliser ce but en plaçant dans le liquide qui contient la matière organique avec laquelle les sels calcaires doivent se combiner à mesure qu'ils se forment, des sels qui, par leur double décomposition, engendrent des sels calcaires insolubles.

<sup>1)</sup> Une description détaillée sera donnée dans un mémoire destiné aux publications de l'Académie royale des sciences d'Amsterdam. Il sera prochainement livré à l'impression, et portera le titre de Recherches de morphologie synthétique sur la production artificielle de quelques formations calcaires organiques.

A cet effet, les sels, à l'état solide, sont placés à une certaine distance l'un de l'autre dans le liquide; ils sont mis directemen en présence l'un de l'autre ou bien ils sont séparés l'un de l'autre par une membrane. Les liquides employés ont été de l'albumine, une solution de gélatine, un mélange de ces deux substances, du sang, de la bile, de la mucosité de l'Arion rufus, le tissu de l'ombrelle de l'Aurelia aurita ou bien encore la bouillie obtenue en triturant dans un mortier des huîtres hachées.

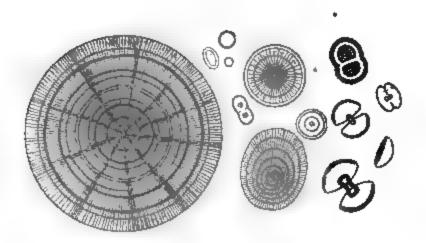
Les sels qui par leur réaction mutuelle devaient donner naissance aux sels calcaires insolubles étaient, d'un côté, le chlorure de calcium, le nitrate de chaux, l'acétate de chaux, le chlorure de magnésium ou le sulfate de magnésie; de l'autre, le bicarbonate de soude, le carbonate de potasse, le phosphate de soude ou le phosphate d'ammoniaque.

Il est clair, d'après la manière dont les expériences ont été instituées, que le mélange des sels n'a pu s'effectuer qu'avec une extrême lenteur et par diffusion. Aussi s'écoule-t-il, dans la plupart des cas, plusieurs semaines avant que la formation des combinaisons calcaires soit achevée et que l'expérience soit terminée.

Par cette voie il se développe une quantité notable de formes, qui, pour la plupart, se retrouvent dans la nature organique.

Nous baptiserons du nom de calcosphérites la plus répandue de ces formes, qu'affecte le carbonate de chaux en combinaison avec l'albumine, la gélatine ou les autres substances organiques précitées. Quand les calcosphérites se forment au milieu du liquide, et alors que les parties environnantes se trouvent dans un état d'équilibre parfait, ils sont parfaitement sphériques; ils peuvent atteindre des dimensions qui varient depuis  $\frac{1}{500}$  jusqu'à  $\frac{1}{5}$  de millimètre. Ils deviennent d'autant plus volumineux que la formation s'opère avec plus de calme et de lenteur. Souvent les calcosphérites renferment un noyau, et tous ceux qui atteignent une certaine dimension se montrent formés de couches concentriques et de fibres très-fines radiées (fig. 1).

De semblables calcosphérites libres, de forme sphéroïdale, se rencontrent dans la nature, dans différentes concrétions qui se



F16. 1.

développent dans la bile, l'urine et la salive de certains animaux. Le sable cérébral de la glande pinéale et des plexus choroïdes est formé de calcosphérites; les otolithes de certains mollusques, des vers et de certains poissons sont des calcosphérites; enfin, les perles ne sont autre chose que des calcosphérites qui dans le cours du temps ont atteint des dimensions remarquables.

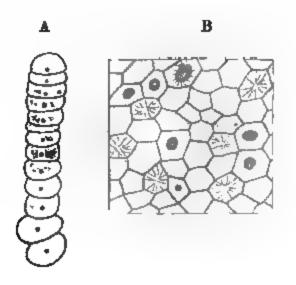
Si l'état d'équilibre du liquide ambiant n'est pas parfait, les calcosphérites subissent dans le cours de leur développement des transformations, à la suite desquelles leur forme est plus ou moins modifiée. Dans ces conditions, ils peuvent devenir des corps ellipsoïdaux, ovalaires ou lentienlaires. Une forme bien singulière est celle que nous avons désignée sous le nom de conostats; elle se caractérise par la présence d'un élargissement en forme de coupe ou de calice, qui se remplit d'air, et grâce à lui, comme par une sorte d'appareil hydrostatique, le calcosphérite hémisphérique est maintenu flottant (fig. 2).



F19. 2.

L'influence la plus remarquable de toutes celles qui s'exercent sur la forme des calcosphérites, consiste dans le fait de leur accolement, quand ils se développent dans le voisinage l'un de l'autre. Le cas le plus simple est celui de ces corps doubles, qui sont engendrés souvent en grande quantité, et qui, aussi bien que les calcosphérites lenticulaires, rappellent les coccolithes du Bathybius (fig. 1).

Des agglomérations de calcosphérites en groupements plus ou moins considérables, quelquefois en plaques, peuvent, du reste, se former de différentes manières, et par là il se développe des corps polyédriques qui, en ce qui concerne la forme, ont une grande analogie avec des cellules. Par là s'explique aussi la structure



F1a. 8.

de la couche externe des coquilles de différents lamellibranches et de quelques gastéropodes, apparemment constituées de cellules réunies en colonnes (fig. 3).

Dans certaines circonstances déterminées, le carbonate de chaux, combiné avec l'albumine, forme de très-minces lamelles ployées, qui n'ont rien de commun avec les calcosphérites, et ressemblent parfaitément aux plaques calcaires de l'os de la seiche. En même temps, elles font comprendre le mode de développement d'autres plaques calcaires amorphes, et en particulier de celles des coquilles des foraminifères et des loges des bryozoaires.

Les calcosphérites, tout comme les lamelles dont nous venons de parler, consistent en une combinaison du carbonate de chaux avec la matière organique, qui reste seule si l'on enlève le sel calcaire par le traitement au moyen d'un acide. Si le développement s'est effectué dans l'albumine ou dans un liquide renfermant

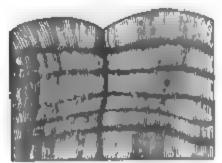
de l'albumine, la substance organique fondamentale persiste avec la forme et la structure des corps calcaires primitifs; mais cette substance fondamentale n'est plus de l'albumine. L'albumine s'est transformée en une substance dont les réactions chimiques sont celles de la conchyoline et se rapprochent de celles de la chitine. Nous la nommerons calcoglobuline.

Pour l'obtenir, il n'est pourtant pas nécessaire de déterminer la combinaison de l'albumine avec le carbonate de chaux, et de décomposer ultérieurement celle-ci. On peut éviter ce chemin détourné en plaçant un fragment de chlorure de calcium dans l'albumine. Après quelques jours, l'albumine a dissous le sel calcaire et s'est transformée en calcoglobuline. Celle-ci présente aussi en partie une structure fibrillaire, et, après avoir été lavée, elle présente toutes les réactions de la calcoglobuline.

Quand du phosphate de chaux est mis en liberté par la double décomposition du chlorure de calcium et du phosphate neutre de soude ou du phosphate d'ammoniaque dans une solution d'albumine ou de gélatine, aucune combinaison avec la matière organique ne s'opère. Le précipité qui se forme consiste uniquement en cristaux de phosphate neutre de chaux. Il en est tout autrement s'il se forme en même temps dans le liquide du carbonate de chaux. Alors le précipité consiste en une combinaison de la matière organique avec les deux sels calcaires. Si le phosphate de chaux existe en grande quantité, le précipité reste, même après plusieurs semaines, à l'état amorphe ou collorde; il ne se forme ni cristaux ni calcosphérites. Mais si, au contraire, le phosphate de chaux se trouve en faible proportion dans le précipité, il se forme des calcosphérites, parmi lesquels il s'en trouve qui sont le point de départ de différentes formations ultérieures. On peut ramener celles-ci à deux formes fondamentales, qui, dans des circonstances déterminées, apparaissent plus ou moins bien développées. La première consiste en plaques, qui quelquefois atteignent une grande étendue et sont plus ou moins ployées. Ces plaques sont tantôt parsaitement homogènes; tàntôt elles montrent de fines fibres, et quelquefois celles-ci sont disposées parallèlement, d'autres

P. HARTING. BUR LA PRODUCTION ARTIFICIBLES, ETC. 191

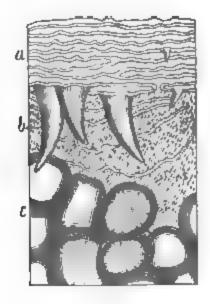
fois en divergeant. On y aperçoit de plus des bandes concentriques (ig. 4.)



F10. 4.

De semblables plaques ont entièrement la conformation de la substance calcaire qui constitue la couche interne de la coquille des lamellibranches, et qui forme presque toujours à elle seule la coquille des gastéropodes. Sur d'autres plaques se remarquent des épaississements en bandes parallèles, de même apparence que celles qui existent à la couche externe des écailles des poissons osseux (fig. 5).

Pour obtenir ces différentes formes de plaques, il est nécessaire de se servir d'albumine. Sous l'influence d'une température basse et constante, il se développe, aussi bien sur les calcosphérites que sur les plaques, des saillies épineuses courbes (fig. 5).

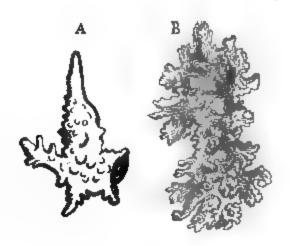


Fro. 5.

Si le liquide contient en outre de la gélatine, il se développe

encore des saillies sur beaucoup de calcosphérites; mais elles ont alors une apparence verruqueuse, et portent elles-mêmes des saillies secondaires plus petites, ou bien elles se ramifient: de sorte qu'à la fin elles ressemblent à s'y méprendre aux spicules ou selérites des alcyonaires (fig. 6 A).

Des sclérites analogues, quoique d'une forme légèrement différente, se développent aussi dans le cartilage, d'abord imprégné d'une solution de chlorure de calcium, et placé ensuite dans une solution de carbonate de potasse mêlé à un peu de phosphate de soude. La formation commence dans l'intérieur des capsules cellulaires du cartilage, et s'étend ensuite aussi dans la substance fondamentale intercapsulaire (fig. 7 B).



Frg. 6 et 7.

Toutes ces formations calcaires se chargent aussi de matières colorantes organiques, soit qu'elles se trouvent naturellement contenues dans le liquide, soit qu'on les y ait dissoutes à dessein. Non-seulement les couleurs d'origine animale, mais aussi celles d'origine végétale, telles que safran, tournesol, bois de Campêche, etc., sont absorbées: de sorte qu'on peut ainsi reproduire les formations calcaires colorées qui se rencontrent chez les animanx.

# ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

# Sciences exactes et naturelles.

## LE CHIMISME DE LA RESPIRATION,

# CONSIDÉRÉ COMME PHÉNOMÈNE DE DISSOCIATION,

F. C. DONDERS.

27 JUN 73

Les anciennes théories chimiques de la respiration ont fait place à la théorie mécanique, qui a été établie par Magnus. Un échange physique, ayant les caractères de la diffusion, entre les gaz dissous dans le sang et ceux de l'air qui remplit les poumons, telle était l'idée qui formait la base de cette théorie.

De plus en plus, toutefois, elle dut avoir recours à ce qu'on a appelé des combinaisons chimiques instables, "lâches", et successivement on découvrit aussi des faits qui indiquaient une action chimique véritable, dans la pleine acception du mot.

Aussi longtemps que les gaz pouvaient encore être chassés dans le vide ou par d'autres gaz, on avait affaire (lorsque ce n'était pas simple dissolution) à une combinaison chimique "lâche".

Lorsqu'ils étaient tellement fixés, que ces moyens ne suffisaient pas à les expulser, il ne pouvait plus être question d'une combinaison lâche, il s'agissait d'une combinaison chimique in optima forma. C'est de cette manière, ainsi que l'a montré M. Pflüger, que le sang, extrait de la veine, fixe en peu de minutes une certaine quantité d'oxygène, et une action chimique analogue joue un rôle essentiel autour et à l'intérieur des vaisseaux capillaires de la grande circulation. Une autre action chimique, c'est que les

ARCHIVES NÉERLANDAISES, T. VII.

poumons eux-mêmes favorisent activement l'expulsion de CO<sup>2</sup> (Ludwig).

Mais ce ne sont pas les phénomènes, cités en dernier lieu, que j'ai ici en vue. Peut-être, d'ailleurs, se trouvent-ils déjà en dehors de la notion proprement dite du chimisme de la respiration. Je ne vais pas plus loin que les actions réversibles, — dont les expériences de Magnus, qui a chassé un nombre indéfini de fois O par CO<sup>2</sup> et CO<sup>2</sup> par O, nous ont donné une idée si claire, — les actions qui, abstraction faite de la dissolution, ont été rapportées à des combinaisons chimiques "lâches": en d'autres termes, je considère les conditions de l'échange gazeux, dans la forme où il s'effectue lorsque les gaz sont donnés, sans m'occuper de ce qui précède ou de ce qui suit. Or, dans ces limites, je pense que le chimisme de la respiration doit être interprété comme un phénomène de dissociation. Ces combinaisons lâches sont à l'état de dissociation, en partie entières, en partie détruites.

La dissociation est, ou bien la résolution de la molécule d'un corps en deux ou plusieurs molécules nouvelles d'une composition moins compliquée, et semblables ou dissemblables entre elles  $(N^2 O^4 = N O^2 + N O^2)$  et  $(N^2 O^3 = N O^2 + N O^2)$ , ou bien la réaction des molécules les unes sur les autres, donnant lieu à des molécules nouvelles par double décomposition  $(H^2 O + H^2 O = 2(H^2) + O^2)$ . Le caractère auquel on la reconnaît, c'est que les phénomènes se produisent sous l'influence d'une certaine température, sans l'intervention d'un autre corps.

Telle est la définition de la dissociation, dans le sens le plus large du mot. Dans une acception plus restreinte, elle comprend les phénomènes précités seulement lorsque l'action est réversible, de façon que les molécules, dans lesquelles un corps s'est scindé par la chaleur, s'unissent de nouveau, pour reformer la combinaison primitive, aussitôt que se rétablissent les conditions primitives (de température et de tension). De pareilles actions réversibles se voient dans les deux exemples cités ci-dessus. Comme exemples d'actions non réversibles, on peut donner la dissociation de l'ammoniaque en azote et hydrogène (NH<sup>3</sup> + NH<sup>3</sup> = N<sup>2</sup> + 3H<sup>2</sup>),

puis la décomposition, par la chaleur, du sucre, des matières albumineuses, etc.

Dans les actions réversibles on a affaire à l'équilibre mobile des molècules, dont la notion a été élucidée surtout par MM. Buys-Ballot et Pfaundler. C'est à cet ordre de phénomènes qu'appartient aussi le chimisme de la respiration.

Une combinaison se trouve à l'état de dissociation lorsque, sous l'influence d'une température constante, elle est en partie décomposée, tandis qu'une autre partie persiste sans altération. La décomposition partielle se laisse constater le plus facilement dans le cas où le corps lui-même n'est pas volatil, mais où un ou plusieurs de ses produits de décomposition peuvent prendre l'état gazeux. Un exemple instructif nous est offert par le carbonate de chaux CO3 Ca. M. Debray a trouvé que ce corps, chauffé dans le vide, était encore complétement inaltéré à 350°; il y avait décomposition à peine appréciable (température de dissociation) vers 440°; à 860° la décomposition continuait jusqu'à ce que la tension de l'acide carbonique mis en liberté fût de 85 mm. de mercure; à 1060°, jusqu'à ce que cette tension s'élevât à 520 mm. Vétat d'équilibre pour une température donnée est atteint, lorsque la densité du gaz CO<sup>2</sup> est telle, que le nombre des molécules entrantes qui sont retenues est égal à celui des nouvelles molécules sortantes (équilibre mobile des molécules). Si les molécules sortantes sont emportées au fur et à mesure (par un courant d'air privé d'acide carbonique), de manière qu'aucune molécule ne puisse rentrer, la décomposition finit par devenir totale, à condition seulement que la température de dissociation soit atteinte, et elle s'opère d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

De la même manière, une dissolution de bicarbonate de potasse, chargée de cristaux en excès et abandonnée dans le vide, perd de l'acide carbonique, jusqu'à ce que le gaz libre ait acquis une tension déterminée, croissante avec la température. Déjà à la température ordinaire, ce sel (de même que le bicarbonate de soude) est transformé complétement en carbonate neutre, lorsque

les produits CO<sup>2</sup> et H<sup>2</sup>O sont enlevés à mesure qu'ils se dégagent: une température de 10° suffit pour cela; à une température plus élevée, la transformation marche avec plus de rapidité.

Dans le processus réversible, la dissociation est accompagnée d'une absorption de chaleur; la recombinaison, d'un dégagement.

La notion que je viens de donner de la dissociation suffira pour montrer que ce phénomène joue le rôle essentiel dans l'échange gazeux dont le sang est le siège. On peut à bon droit s'étonner que cette vérité n'ait pas été reconnue et énoncée plus tôt. Tous les faits connus concernant l'absorption, le déplacement et l'extraction des gaz s'accordent avec elle. Nous avons ici des corps qui se trouvent dans l'état de dissociation à la température ordinaire. Là où les quantités suivent la loi de Henry-Dalton, nous admettons la dissolution ordinaire. C'est ce qui a lieu sans doute pour l'azote. Quant à CO<sup>2</sup>, nous trouvons dans plusieurs sels, peut-être aussi dans quelques matières albumineuses du plasma du sang (ainsi que dans les corpuscules sanguins), les corps en état de dissociation, qui cèdent CO<sup>2</sup> en présence de la tension de CO<sup>2</sup> telle qu'elle existe dans les poumons, qui l'absorbent en présence de la tension dans les tissus, et qui, dans les limites où la température varie ici, obéissent à ces variations. Pour l'oxygène, l'oxyhémoglobine est le corps en état de dissociation, qui absorbe O à la pression de ce gaz dans les poumons et le cède à la pression dans les organes, l'une et l'autre action se faisant sans doute, en partie, par l'intermédiaire du plasma sanguin, qui, à l'égard de O, se comporte plutôt comme simple agent de dissolution.

A ce point de vue, il y aura à exécuter pour le sang et pour quelques-uns de ses principes constituants les déterminations qui sont nécessaires, en général, pour les corps à l'état de dissociation: celle de la température à laquelle la dissociation commence, celle du degré de la dissociation, en fonction de la tension et de la température, et celle de la rapidité avec laquelle la dissociation procède. Beaucoup de questions importantes concernant la rénovation moléculaire, chez les animaux à sang froid ou à sang chaud,

dans des conditions normales ou anormales, se rattachent à ces déterminations.

Dans quelques recherches, entreprises à ce sujet, j'ai fait entrer aussi la combinaison de l'oxyde de carbone avec l'hémo-globine des corpuscules sanguins. Du reste, je n'ai encore étudié que l'influence de la température sur la vitesse des phénomènes de dissociation.

Les résultats obtenus sont les suivants.

- I. Du sang défibriné ayant été agité jusqu'à saturation avec de l'air atmosphérique privé de CO<sup>2</sup>, on en chassa O:
- a. par H. A 0°, température de dissociation à peine atteinte; à 1°, dissociation irrécusable, mais pourtant très-faible. A 37° le courant de H dégage plus de 0 en 10 secondes, qu'à 1° en 1000 secondes.
- b. par CO<sup>2</sup>. On trouve qu'à 37<sup>3</sup> O est expulsé plus rapidement qu'à 0°, bien qu'à 0° il y ait probablement plus de O absorbé. En peu de secondes, même à 0°, les échantillons de sang sont devenus foncés: sous ce rapport, CO2 agit beaucoup plus rapidement que H. Il est à remarquer que les échantillons soumis à l'influence du courant de CO<sup>2</sup> ne sont devenus, 1 ou 2 jours après, qu'un peu plus foncés, et qu'ils sont alors manifestement d'une couleur beaucoup plus claire que les échantillons traités seulement par l'air privé de CO<sup>2</sup>, sans passage ultérieur de CO2. Ce n'est qu'au bout de 2½ jours que tous présentent à peu près la même teinte. — Il résulte de là, que la diminution de 0, avec absorption de CO2, s'oppose à la transformation ultérieure du sang. En général, la présence de CO2 paraît déprimer les actions chimiques dont lui-même est un des produits. A ce point de vue, on s'explique que la présence de CO2 et la diminution de O soient toutes les deux, de la même manière, savoir en ralentissant l'échange moléculaire, le stimulant actif (indirect) du mouvement respiratoire.

Lorsque le sang est traversé par CO<sup>2</sup> à une température plus élevée, il en résulte, au bout de quelque temps, une décomposition plus profonde de l'hémoglobine, ce qui fait perdre à ces expériences leur valeur.

II. Du sang défibriné, traité par CO<sup>2</sup> en excès, puis soumis à l'action d'un courant d'air atmosphérique privé de CO<sup>2</sup>, acquiert une couleur rouge clair beaucoup plus rapidement à 0° qu'à 37°. A 0° le sang était plus clair au bout de ½", qu'à 37° au bout de 1". Après que le passage de l'air eût été continué pendant 6 minutes, les deux échantillons étaient d'un rouge clair identique. — A 0°, le sang traversé par le courant gazeux formait, toutes conditions égales d'ailleurs, des bulles à surface totale plus grande. Cette circonstance exerçait dans l'expérience I une influence défavorable sur le dégagement de O, dans II une influence favorable sur son absorption. Le résultat de I est donc vrai à fortiori et mieux établi que celui de II. Relativement à ce dernier, de nouvelles expériences, faites d'une autre manière, sont encore nécessaires.

III. Du sang défibriné et saturé d'oxyde de carbone, soumis à un courant de O, de H ou de CO2, perd de l'oxyde de carbone, déjà même à 0°, de sorte que l'hémoglobine est dépouillée de plus en plus de son CO. L'assertion de M. Hermann, que O est chassé par CO de sa combinaison avec l'hémoglobine, mais que la réciproque n'a pas lieu, est, quant à ce dernier point, inexacte. Même H expulse CO: déjà à 0° la CO-hémoglobine se trouve à l'état de dissociation. La température a une grande influence sur l'expulsion par H; sur celle par O cette influence est plus faible. — CO, sous l'action d'un courant de O, ne se dégage pas à l'état de CO2. Lorsque toute trace de CO2 a été chassée du sang à l'aide de CO, et qu'on le fait ensuite traverser par de l'air atmosphérique complétement privé de CO2, le liquide, à 37°, ne cède aucune quantité appréciable de CO2, même en une heure entière, temps durant lequel une grande partie de la CO-hémoglobine s'est changée en oxyhémoglobine. Dans mes premières expériences, faute de soins assez minutieux pour l'expulsion complète par du gaz CO absolument exempt de CO<sup>2</sup>, j'avais trouvé des traces de CO2 dans l'air après sa sortie du liquide.

CO<sup>2</sup> chasse CO plus rapidement à 37° et 40° qu'à 0°, mais

cette action est suivie de décomposition de l'hémoglobine et de rembrunissement de la couleur.

Il reste à examiner si pour la combinaison, encore plus stable suivant M. Hermann, de l'hémoglobine avec l'oxyde d'azote, la température de dissociation est également déjà atteinte à 0°.

IV. La paraglobuline, précipitée par CO2 dans le sérum étendu, est redissoute tant sous l'influence de H (comme l'a trouvé M. Heynsius), que sous celle de O, mais d'une manière plus parfaite par ce dernier gaz. La dissolution se fait beaucoup plus rapidement à 37° qu'à 0°. Il est probable que la paraglobuline est une combinaison, soluble dans les sels (sérum), de globuline avec l'acide carbonique, combinaison qui se trouve déjà à l'état de dissociation à la température ordinaire. La démonstration de cette hypothèse, que la paraglobuline est de la CO2-globuline, rencontre un obstacle dans la difficulté d'obtenir la paraglobuline dans de l'eau complétement exempte de CO2. — La fibrine fraîche laisse dégager CO2; après avoir chassé tout le CO2 par un courant rapide et abondant de H, on obtient de nouveau, sous l'influence d'un courant lent de H, des traces de CO2 pendant des heures et des jours entiers: il est possible qu'ici encore la dissociation joue un rôle.

Les résultats ci-dessus ont été communniqués à l'Académie des Sciences d'Amsterdam (séance de janvier 1871), et j'avais traité également, en les y rattachant, des phénomènes d'échange gazeux qui s'opèrent dans les poumons et dans les organes, tant au sein qu'en dehors du sang. Quelques semaines auparavant, mon savant ami M. Ludwig avait présenté à la Société royale des Sciences de Saxe (séance du 12 décembre 1870) un Mémoire de M. Jacob Worm Müller, "Sur la tension de l'oxygène dans les corpuscules du sang". Ce Mémoire, qui depuis a été publié, renferme deux séries d'expériences poursuivies avec beaucoup de persévérance: a. du sang pauvre en O fut seconé, dans une capacité close, avec une quantité connue de O; b. du sang riche en O fut seconé avec une quantité connue de N; — et après que l'équilibre paraissait obtenu,

la tension de O en dehors du sang fut comparée avec la proportion de O dans le sang. Les résultats auraient eu certainement encore plus d'intérêt, si la méthode avait permis de disposer de chaque température voulue. Il a été reconnu aussi que l'équilibre n'était pas atteint: en effet, lors de l'expulsion de O du sang (b), la proportion de O dans ce liquide, comparée à la tension en dehors, était beaucoup plus élevée que lors de l'absorption de O (a). Du reste, ces expériences ont précisément trait à la question qu'il importe de résoudre. Il faudra les reprendre avec des quantités de O encore plus petites, car, déjà avec 20 mm. de pression de O, on arrive presque à la saturation après une agitation prolongée. Cette circonstance paraît impliquer aussi que l'équilibre a été plus approché dans la série a que dans la série b. L'échange des gaz dans le sang est rapporté par M. Worm Müller, comme par moi, à la dissociation; M. Ludwig, adoptant cette vue, y rattache quelques considérations qui le conduisent à ce résultat, que ce n'est pas l'oxygène qui pénètre dans les tissus, mais que ce sont plutôt les produits de la décomposition des tissus qui passent dans le sang, où ils sont ensuite oxydés complétement. Plus tard, lorsque je donnerai un compte détaillé de mes expériences, je reviendrai sur ce point important.

Pour finir, encore un mot sur la différence entre la solution et la combinaison chimique.

J'ai rappelé plus haut les expériences de M. Debray sur la dissociation de Ca CO³, par lesquelles a été déterminée, à différentes températures, la tension de CO² correspondante à l'équilibre mobile. Si la temperature continuait à croître, nous pouvons nous figurer (à condition qu'il n'y eût pas de dissociation ultérieure ni des molécules CO², ni de CaO) qu'on atteindrait finalement un état dans lequel, conformément à la loi de Henry-Dalton, un volume constant de CO² serait dissous dans la chaux fondue, quelle que soit la pression, — tout comme H et N sont dissous dans l'eau. En effet, la thermochimie nous apprend qu'une combinaison, à différentes températures, parcourt tous les états qui,

à une seule et même température, sont représentés par des corps différents. Ainsi disparaît aussi la séparation tranchée entre la dissolution et la combinaison chimique. Sous ce rapport, un grand intérêt s'attache aux expériences de MM. Roscoe et Dittmar (1859), dont il résulte que relativement à l'eau l'ammoniaque à 0° est encore loin de suivre la loi de Henry-Dalton, et à celles de M. Sims, qui ont montré que cela n'arrive que vers 100°; d'après M. Sims, l'acide sulfureux ne commence également à suivre la loi en question qu'à des températures au-dessus de 40° (au-dessus de 50°, d'après les chiffres donnés). Les écarts sont le plus prononcés sous des tensions faibles. Il est probable qu'à une température très basse et sous une pression très-faible, C O² lui-même, pour ce qui regarde sa solubilité dans l'eau, ne satisferait plus parfaitement à la loi de Henry-Dalton.

## LA MANNITE ET LA NITROMANNITE

CONSIDÉRÉES DANS LEUR ACTION SUR LA LUMIÈRE POLARISÉE,

PAR

### F. W. KRECKE.

Depuis que M. Wöhler, en 1828, a reproduit l'urée au moyen de ses éléments, le nombre des corps obtenus par la voie de la synthèse s'est considérablement accru. Grâce aux recherches de beaucoup de savants, la chimie synthétique a fait dans les derniers temps des progrès rapides, et elle prend une prépondérance de plus en plus marquée dans l'étude des combinaison carbonées. La plupart des corps préparés par cette méthode offrent si exactement tous les caractères des corps correspondants tirés du règne végétal ou animal, qu'il est permis de les regarder comme possédant la même structure moléculaire.

Pour d'autres toutefois l'accord n'est pas aussi parfait. Cela s'applique en particulier aux matières qui, lorsqu'elles sont empruntées à la nature organique, jouissent du pouvoir de faire tourner le plan de polarisation: les matières analogues obtenues par synthèse sont, dans tous les cas, dépourvues de cette propriété. Or comme la faculté de dévier le plan de polarisation réside, pour les corps organiques, dans les molécules elles-mêmes, il en résulte nécessairement que la structure moléculaire de ces produits de la synthèse doit être autre que celle des produits naturels.

Les corps formés par la synthèse sont peut-être des modifications isomères de leurs analogues naturels, mais ils ne sont en aucun cas identiques avec eux. C'est pourquoi il n'y a peutêtre pas de question dont la solution soit attendue avec un intérêt plus vif que celle-ci : la chimie synthètique réussira-t-elle jamais à produire des corps capables de faire tourner le plan de polarisation? Une réponse affirmative ferait disparaître la dernière pierre du mur si élevé qui séparait jadis le règne organique du règne inorganique. La question ne sera évidemment tranchée que le jour où un corps optiquement actif aura été obtenu par voie de synthèse. En attendant, il convient de réunir les matériaux qui peuvent servir à en préparer la solution. A ce titre, il n'est pas sans intérêt d'apprendre à connaître les diverses circonstances dans lesquelles des corps optiquement inactifs transforment en corps actifs. Les recherches suivantes pour-tont fournir quelques données à cet égard.

I.

En 1861, M. Loir <sup>1</sup>) a trouvé que la mannite, corps optiquement inactif, donne, par l'action de l'acide nitrique, de la nitromannite <sup>2</sup>), qui tourne à droite le plan de polarisation.

Plus tard M. Tichanowitsch <sup>3</sup>) a reconnu que la nitromannite possède un pouvoir rotatoire spécifique de + 48°,8.

Ainsi, par l'adjonction des éléments de l'acide nitrique, avec perte d'eau, un corps optiquement inactif aurait acquis le pouvoir de dévier le plan de polarisation.

Je me suis proposé de contrôler et d'étendre ces résultats. Comme il me paraissait inutile de déterminer le pouvoir rotatoire spécifique pour les différentes raies du spectre, je me suis servi du saccharimètre de Soleil, de sorte que toutes les déterminations ont été faites au moyen de la teinte sensible et se rapportent par conséquent aux rayons jaunes les plus brillants du spectre.

La mannite a été préparée en traitant la manne par l'alcool et laissant cristalliser. Les cristaux étaient redissous dans l'eau,

<sup>1)</sup> Bull de la Soc. chim., 1861, p. 113.

<sup>&#</sup>x27;) Je conserve le nom de nitromannite, comme le plus usité. Depuis que les belles recherches de M. Berthelot ont fait voir que la mannite est un alcool hexatomique, la dénomination de "nitrate d'éther mannitique" est plus exacte.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Zeitschr. d. Chem. u. Pharm., 1864, p. 482.

d'où, par une nouvelle cristallisation, la matière se séparait suffisamment pure et incolore.

Une dissolution concentrée de la mannite ainsi obtenue n'exerçait aucune action sur la lumière polarisée. Elle restait complétement inactive lorsque le courant de six grands éléments de Bunsen était dirigé en hélice tout autour du tube qui contenait la dissolution.

Dix grammes de cette mannite optiquement inactive furent soumis pendant 10 minutes à l'action d'un mélange composé de 1 partie d'acide nitrique concentré (p. s. = 1,50) et de 2 parties d'acide sulfurique concentré. La masse fut ensuite versée dans l'eau, privée par des lavages de l'acide adhérent, dissoute dans l'alcool bouillant et retirée par la cristallisation. La nitromannite ainsi obtenue, en cristaux aciculaires et d'un éclat soyeux, fut dissoute dans l'alcool froid, puis soumise à l'examen optique.

Elle donna, comme moyenne de 10 observations, une déviation de + 1,02 parties sur l'échelle des prismes de quartz. Les autres éléments pour le calcul du pouvoir rotatoire spécifique se voient dans le tableau ci-dessous.

La nitromannite n'étant que très peu soluble dans l'alcool froid, et le P. R. S. devant par suite être déduit de nombres très petits, j'ai cru utile de préparer et d'étudier aussi une dissolution éthérée. Comme la nitromannite est plus soluble dans l'éther que dans l'alcool, les résultats fournis par la solution éthérée méritent le plus de confiance. Le tableau suivant contient les rèsultats obtenus avec les deux solutions:

Détermination du pouvoir rotatoire spécifique de la nitromannite.

Agent dis- solvant.	Déviation sur les pris- mes de quartz.	Rotation qui s'en dé- duit. = Q.	Longueur	Concentration de la dissolution.	Pesanteur spécifique. $= \delta.$	Pouvair ro- tatoire spéci- fique. = [q].
Alcool	1	1	}	0,020003	0,87328	+ 63°,71
Ether	+ 2,02	+ 4°,848	2,2	0,04180	0,75120	+ 70°,18

La température était de 15°.

### F. W. KRECKE. LA MANNITE ET LA NITROMANNITE, RTC. 205

Je crois donc pouvoir déduire de mes expériences, pour le pouvoir rotatoire spécifique de la nitromannite,

$$[e]_j = +68^{\circ},023$$

valeur beaucoup plus considérable que celle trouvée par M. Tichanowitsch. Le pouvour rotatoire moléculaire est donc

$$[m]_j = + 307^\circ,46.$$

Sous l'influence du sulfure d'ammonium, j'ai vu la nitromannite repasser à l'état de mannite optiquement inactive.

### II.

On sait que M. Linnemann 1) a obtenu la mannite en faisant agir sur une dissolution de sucre de canne interverti — c'est-à-dire sur un mélange de dextrose et de lévulose — l'hydrogène à l'état naissant, dégagé au moyen de l'amalgame de sodium. M. J. Dewar 2) l'a préparée en soumettant au même traitement le sucre de raisin. L'action est représentée par l'équation:

$$C_6 H_{12} O_6 + H_2 = C_6 H_{14} O_6$$
  
Glucose. Mannite.

Dans ces conditions, un corps optiquement actif se transformerait donc en un corps inactif.

Pour répéter cette expérience, il m'a paru convenable de n'employer qu'une seule glucose, et j'ai choisie celle qui est la mieux connue de toutes, savoir la dextrose sous la forme de sucre de raisin cristallisé.

Une dissolution de ce sucre, renfermant 36,36 p. c. de  $C_6H_{12}O_6$ , fut mise en présence de l'amalgame de sodium. On laissa l'action se continuer pendant plusieurs jours, en neutralisant au fur et à mesure par l'acide sulfurique l'hydrate de soude qui prenait naissance. La masse fut alors évaporée au bainmarie jusqu'à siccité, puis traitée par l'alcool pour retenir le sulfate de soude formé. La dissolution ainsi obtenue montrait à peine une trace d'action sur la lumière polarisée, de sorte

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chemie, LXXXVIII, p. 59.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Phil. Mag. [4], XXXIX, p. 345.

qu'il y avait lieu de regarder toute la dextrosc comme transformée en mannite. A l'évaporation, je reconnus toutefois qu'il s'était formé, outre la mannite, une petite quantité d'une matière incristallisable, qui ralentissait beaucoup la cristallisation de la mannite. Celle-ci fut ensuite traitée par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, pour voir s'il en résulterait de la nitromannite active. J'obtins en effet un corps dextrogyre, mais en quantité trop faible pour qu'il fût possible d'en déterminer le pouvoir rotatoire spécifique.

Cette manière d'opérer, au moyen de l'amalgame de sodium, présente toujours l'inconvénient de donner naissance à de grandes quantités d'hydrate de soude, qu'on doit saturer par l'acide sulfurique pour empêcher la formation de produits accessoires, ce qui d'ailleurs n'est jamais atteint complétement.

L'expérience réussit beaucoup mieux quand on emploie une lame de magnésium, recouverte d'une mince couche de platine par l'introduction dans une solution étendue de perchlorure de platine. Ce magnésium platiné, mis en contact avec la dissolution aqueuse de dextrose, donne lieu à un dégagement tranquille d'hydrogène, et la magnésie formée, étant presque insoluble dans l'eau, peut être facilement séparée. Une dissolution de 25 grammes de sucre de raisin dans 250 grammes d'eau, ainsi traitée à la température ordinaire par 2 grammes de magnésium platiné, était, au bout de 3 jours, entièrement transformée en mannite, qui cristallisait sous la forme ordinaire. de chou-fleur, et qui n'avait aucune action sur la lumière polarisée.

Cette mannite, soumise à l'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique concentrés, fournit de la nitromannite optiquement active. Une solution éthérée de celle-ci donna, à la température de 15°, les résultats suivants:

Déviation sur les prismes de quartz = + 1,98 divisions.

Rotation qui s'en déduit . . .  $\varrho = + 4^{\circ},752$ .

Pesanteur spécifique . . .  $\delta = 0,7500$ .

Concentration . . . . . c = 0,0421.

Longueur du tube . . . . l = 2,2 décimètres.

Pouvoir rotatoire spécifique . . .  $[\varrho]_{j} = + 68^{\circ},69$ .

On voit que cette valeur ne différe pas sensiblement de la moyenne des deux résultats obtenus pour la nitromannite préparée au moyen de la manne.

J'ai aussi essayé, mais sans succès, de réduire le sucre de raisin par l'hydrogène dégagé électrolytiquement. Je faisais passer le courant galvanique dans la dissolution sucrée, avec la précaution de séparer par une cloison poreuse les plaques terminales positive et négative des électrodes. La dissolution conduit assez mal le courant. Au bout de deux jours, 6 grands éléments de Bunsen avaient mis en liberté 250 c.c. d'hydrogène et seulement des traces d'oxygène; le liquide avait pris une réaction acide.

Pour vérifier si la mannite, préparée par l'action de l'hydrogène naissant, a la même composition que la mannite dérivée de la manne, j'ai exécuté une analyse élémentaire de ces deux corps, laquelle a donné les résultats suivants:

I. 0,4572 grammes de mannite dérivée de la manne ont donné 0,6623 grammes d'anhydride carbonique et 0,3186 grammes d'eau.

II. 0,3970 grammes de mannite dérivée de la dextrose ont donné 0,5756 grammes d'anhydride carbonique et 0,2798 grammes d'eau.

Les deux mannites ont donc la composition suivante:

	I.	II.	La formule C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> exige:
c =	39,50	39,52	39,68
H =	7,74	7,83	7,67
0 =	52,76	52,65	<b>52,7</b> 5
	100,00	100,00	100,00

La composition élémentaire des deux sortes de mannites est donc identique.

#### III.

Pour contrôler le P. R. S. de la dextrose employée, j'en examinai une dissolution dans l'appareil de polarisation.

M. Dubrunfaut <sup>1</sup>) a trouvé qu'une dissolution de dextrose, fraîchement préparée, possède un pouvoir rotatoire  $[\varrho]_j = +106^{\circ}$ , qui au bout de quelque temps s'abaisse jusqu'à  $[\varrho]_j = 56^{\circ}$ . Pour ce dernier pouvoir, M. Hoppe—Seyler <sup>2</sup>) donne une valeur de  $+53^{\circ}$ ,5, ce qui s'accorde mieux avec la loi des rapports simples.

Les résultats de mes observations diffèrent de ceux de M. Dubrunfaut. Ils sont contenus dans le tableau suivant:

	Déviation sur les pris- mes de quartz.	Rotation qui s'en déduit. = Q.	Longueur du tube. = l.	Concentration de la dissolution.	Pesanteur spécifique. = 3.	Pouvoir rotatoire spécifique.
Fraîchement préparée Au bout de 3		+ 35°,544	2,2	0,3636	1,1482	. + 38°,681
jours Au bout de 5	+ 18,76	+ 45°,024	2,2	0,3636	1,1482	+ 48°,997
jours	+ 19,72	+ 47°,328	2,0	0.3636	1,1482	+ 56°,676

La température était de 15°.

Au bout de 30 jours, la déviation sur les prismes de quartz était égale à 19,80; elle n'avait donc pas augmenté sensiblement.

Si l'on compare le P. R. S. de la dissolution fraîche avec celui d'une dissolution qui a été abandonnée quelque temps à elle-même, on voit que ces pouvoirs sont à peu près dans le rapport de 2:3, au lieu de 2:1, comme le veut M. Dubrunfaut. On a en effet:

 $38^{\circ},681:2=19^{\circ},341.$   $56^{\circ},676:3=18^{\circ},892.$ 

Le loi des rapports simples se vérifie donc encore ici.

Mes expériences peuvent se résumer de la manière suivante.

- 1°. La mannite optiquement inactive se transforme, sous l'influence d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés, en nitromannite optiquement active.
- 2º. La nitromannite optiquement active se transforme, sous l'influence du sulfure d'ammonium, en mannite inactive.
- 3°. La dextrose optiquement active se transforme, sous l'influence de l'amalgame de sodium ou du magnésium platiné, en mannite optiquement inactive.
- 4°. La mannite inactive ainsi obtenue se transforme, sous l'influence d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique concentrés, en nitromannite active.

De légers changements dans la structure moléculaire peuvent faire passer des corps optiquement inactifs à l'état de corps optiquement actifs, ou vice-versâ.

<sup>1)</sup> Comptes rend., XLII, p. 282. 2) Med. Chem. Untersuchungen, I, p. 163.

#### SUR UNE ESPÈCE SPÉCIALE DE TUBES

#### EXISTANT DANS LE

# TRONC DU SUREAU (SAMBUCUS NIGRA L.)

#### ET PRIS JUSQU'ICI POUR UN CHAMPIGNON

(Rhizomorpha parallela Roberge),

PAR

#### C. A. J. A. OUDEMANS.

Il y a quelque temps je reçus de Belgique une collection de Champignons séchés, parmi lesquels il y en avait un portant l'étiquette Rhizomorpha parallela Roberge. Il se trouvait à la surface de la moelle du Sureau commun (Sambucus nigra L.) et se présentait sous la forme de stries brunes, longitudinales, étendues parallèlement à peu de distance l'une de l'autre. Dans la collection publiée par Desmazières et connue sous le titre de Plantes crytpogames de France, je trouvai la même production à la surface de baguettes de moelle de Sureau sous le nom de Rhizomorpha Sambuci Chevalier (1e Série, No. 1301 de la 1e édition et Nº. 701 de la 2de éd.), et en outre (2e série, Nº. 155), sous le nom plus usité de Rhizomorpha parallela Rob., sur les tiges et les feuilles de l'Iris Pseudacorus. Sur l'étiquette du Rhizomorpha Sambuci (Nº. 1301), Desmazières a écrit: "Nous ajouà la description de M. Chevalier (Flora parisiensis), que cette production croît, non-seulement entre le bois et la moelle des rameaux secs de Sureau, mais aussi entre l'écorce et le bois.

ARCHIVES NÉERLANDAISES, T. VII.

Ses filaments sont de couleur marron, claire d'abord, puis foncée; ce n'est que dans leur vieillesse qu'ils deviennent noirs. Ils sont fragiles et quelquefois comprimés". Sur l'étiquette du Rhizomorpha parallela (Nº. 155) on lit: "Cette production se trouve quelquefois même à l'intérieur des tiges. M. Roberge l'a aussi rencontrée sous l'épiderme et principalement à l'intérieur de celles du Polygonum Persicaria, sur de vieilles hampes du Plantago lanceolata, etc.; le Rhizomorpha Sambuci de Chevalier (voir nos fasc. 1843) étant le même Rhizomorphe, notre savant ami a changé, avec raison, le nom spécifique trop restrictif, parce qu'il était préférable d'en adopter un qui embrassât les habitats connus et ceux que l'on peut encore découvrir, en même temps qu'il exprimât un des caractères les plus saillants de cette production. Ces expansions sont, en effet, simples, droites, longitudinales, disposées parallèlement, fragiles et déprimées; leur longueur, qui est variable, s'étend quelquefois plus d'un décimètre, tandis que leur largew est d'un douzième à un dizième de millimètre au plus ; leur couleur passe successivement par toutes les nuances intermédiaires, depuis le rouge le plus tendre jusqu'au marron le plus foncé".

Il résulte de cette citation que les noms de Rhizomorpha Sambuci et Rh. parallela sont synonymes, et que le second a été choisi pour remplacer le premier, parce que le même Champignon, qu'on croyait avoir trouvé sur le Sureau, a été reconnu plus tard habiter aussi sur d'autres plantes, et parce qu'on a vu un caractère important dans la circonstance que le nouveau Rhizomorpha formait des filaments parallèles non ramifiés.

Curieux de savoir si le Rh. parallela existait aussi chez nous, je coupai à la première occasion une branche morte de Sureau, et, après avoir enlevé l'étui ligneux, je trouvai, à la surface de la moelle, de magnifiques échantillons du Champignon de Chevallier et de Roberge. A mon grand étonnement, toutefois, je vis que des branches saines de Sureau montraient à cette place les mêmes stries brunes, et finalement je constatai que pas une seule tige ou branche de cet arbrisseau, morte ou vivante, n'en était dépourvue.

C. A. J. A. OUDEMANS. SUR UNE ESPÈCE SPÉCIALE DE TUBES, ETC. 211

La présomption, qui naissait de là, que le Rh. parallela ne pouvait être un Champignon, me conduisit à étudier ces stries de plus près. Le résultat de cette étude forme le sujet des pages suivantes.

On sait que, sous le nom de Rhizomorpha, on entend des cordons de blanc-de-champignon (filaments de mycélium), cordons, par conséquent, d'une structure déterminée, et qui, sur une coupe horizontale ou verticale, se montrent composés, d'abord de filaments, et plus tard d'un pseudoparenchyme. De prime abord, je dois faire observer que rien de semblable à une pareille structure ne se trouve chez le Rh. parallela. Ni dans le jeune âge, ni à une période plus avancée, les stries foncées, décorées de ce nom, ne se composent de fibres; et, si l'on ne saurait contester qu'à une certaine phase du développement on y découvre des cellules, il n'en est pas moins vrai que celles-ci ne sont unies entre elles que dans un seul sens, et ne forment par conséquent pas un tissu auquel on puisse appliquer le nom de parenchyme.

Considérons les stries du Sureau successivement au point de vue morphologique, organogénétique et chimique.

## I. ETUDE MORPHOLOGIQUE.

Ainsi que l'ont déjà indiqué Chevalier, Roberge et Desmazières, les stries à la surface de la moelle du Sureau sont disposées parallèlement entre elles, à cela près que, pendant la dessiccation, et évidemment par suite de leurs connexions avec d'autres parties voisines, elles s'écartent quelquefois un peu de la verticale et décrivent des sinuosités plus ou moins prononcées. Leur nombre, très considérable dans les branches d'une certaine épaisseur (j'en ai compté, par exemple, de 50 à 60 sur un cylindre de moelle de 12 millim. de diamètre), est beaucoup moindre dans les branches minces, d'où il suit qu'elles se multiplient à mesure que les branches croissent en grosseur. La distance mutuelle des stries est très variable, car, si l'on en trouve parfois deux qui se touchent immédiatement, on en voit aussi qui sont séparées l'une de l'autre

par une distance d'une fraction de millimètre, ou même davantage.

L'indication de Desmazières, que les stries du Sureau atteignent quelquefois 1 décimètre de longueur, repose sur une observation défectueuse ou sur l'examen de tronçons médullaires trop courts; en effet, il est facile de s'assurer, sur des branches mortes à l'arbre, non-seulement que beaucoup de stries occupent toute la longueur de l'entre-nœud (2, 3 décimètres et plus), mais aussi qu'elles passent, sans s'embarrasser du nœud, d'un mérithalle dans l'autre; il en résulte qu'assez souvent elles égalent les branches en longueur.

La largeur des stries du Sureau a été évaluée par Desmazières à  $\frac{1}{10} - \frac{1}{12}$  de millimètre. Mais cette évaluation ne convient évidemment qu'aux stries les plus grosses; car, s'il est vrai qu'on en rencontre parsois dont le diamètre mesure  $\frac{1}{8}$  de millim., la plupart sont beaucoup plus minces, et les plus jeunes n'ont certainement pas plus de  $\frac{1}{40}$  de millimètre. Dans les branches de un ou de deux ans, les stries de  $\frac{1}{20}$  millim. de diamètre dominent.

La couleur des stries est aussi très variable. Immédiatement au-dessons du nœud terminal d'une branche, elles sont incolores, mais, à mesure qu'on les suit vers le bas, on les voit devenir plus apparentes, passer du rose très pâle au brun clair, et prendre enfin une teinte qui tire sur le brun foncé. Sur la moelle de vieilles branches mortes, elles sont presque noires. Il faut ajouter, toutefois, que toutes les stries qu'on découvre sur le pourtour d'une moelle de Sureau, à une même hauteur, n'ont pas toujours une couleur identique: loin de là. Des stries, ou des portions de stries, les unes plus claires, les autres plus foncées, se trouvent fréquemment les unes à côté des autres, phénomème qui, de même que la différence de grosseur des stries du même entre-nœud, s'explique le mieux par une différence d'âge.

Jamais les stries ne sont ramifiées, pas même au niveau des nœuds, et elles ne sont pas non plus unies entre elles par des anastomoses latérales.

L'étude microscopique d'une coupe horizontale des stries du Sureau, avec le tissu dans lequel elles sont plongées, montre non-

seulement qu'elles constituent un élément normal de la moelle et de l'écorce primaire, mais aussi qu'on peut y distinguer une paroi et un contenu. Sur une coupe longitudinale, on constate en outre qu'on pourrait leur appliquer le nom de tubes ou de "vaisseaux". Mais j'ajoute immédiatement la remarque, que ces tubes s'éloignent considérablement de tous ceux qu'on connaît, et qu'ils ne peuvent être classés ni parmi les vaisseaux aérifères, laticifères ou cribreux, ni parmi les vaisseaux utriculiformes, de sorte qu'ils pourraient seulement trouver place sous la grande rubrique des tubes succisères (Safischläuche de Sachs). Pour lever tous les doutes sur l'identité des stries étudiées par Desmazières et ses prédécesseurs, et par moi-même, je déclare que tout ce qui a été publié par ces auteurs français, sous le nom de Rh. parallela ou de Rh. Sambuci, offre une analogie parfaite, au point de vue de la structure comme sous tous les autres rapports, avec les tubes dont nous nous occupons en ce moment.

On reconnaît aisément que les tubes de la moelle de Sureau possèdent une paroi propre, et ne sont par conséquent pas des canaux. Cela résulte d'abord de l'épaisseur de l'anneau qui, sur une coupe borizontale (Pl. VII, fig. 1), entoure le contenu des tubes, épaisseur au moins deux fois plus grande que celle des parois des cellules voisines; en second lieu, des espaces triangulaires que, sur une pareille coupe, on observe souvent à l'endroit où se joignent deux cellules de la moelle et l'anneau en question — ce qui arrive quelquesois quatre ou cinq fois sur le pourtour d'un seul et même anneau; en troisième lieu, du fait assez fréquent que deux tubes se touchent immédiatement (fig. 4), de sorte que leurs capacités intérieures ne sont pas séparées par des cellules médullaires, mais par une cloison ayant le double d'épaisseur du reste des deux anneaux; enfin, de ce que, à l'aide du chlorate de potasse et de l'acide nitrique étendu, les tubes peuvent être isolés du tissu ambiant. L'épaisseur de la paroi des tubes est de  $\frac{1}{400}$  —  $\frac{1}{350}$  millim. On n'y observe aucun dessin en forme de points, de stries, d'anneaux, de spirales ou de réseau; pour ce qui regarde la couleur, celle-ci manque souvent tout à fait, mais quelquefois aussi, surtout dans les tubes âgés, elle est d'un brun clair.

## 214 C. A. J. A. OUDEMANS. SUR UNE ESPÈCE SPÉCIALE DE TUBES, ETC.

Le contenu des tubes est, à l'état sec, une matière hyaline, fragile et, comme nous le verrons plus loin, très susceptible de gonflement, qui se trouve appliquée à la surface interne de la paroi, où elle forme une couche plus ou moins épaisse (fig. 1,a). Mais une particularité très remarquable, c'est que, à des intervalles tantôt plus petits et tantôt plus grands, cette matière s'étend à l'intérieur et, sans quitter la paroi, forme partout des tampons (fig. 2 et 3, a'), qui partagent la capacité du tube en petites concamérations. Ces concamérations (fig. 2, b) ont toutes une forme elliptique allongée, ce qui tient à ce que la matière ne se projette pas brusquement en dedans, mais s'y avance lentement, c'est-àdire suivant une ligne oblique, de façon que les extrémités des logettes acquièrent, non une forme anguleuse, mais un contour arrondi. La hauteur de ces tampons est très variable, de sorte qu'on en trouve tantôt de  $\frac{1}{100}$ , d'autres fois de  $\frac{1}{30}$ , mais aussi de  $\frac{1}{25} - \frac{1}{10}$ millim. La hauteur des logettes offre aussi de grandes variations, tant dans le même tube que chez des tubes différents; j'en si vu d'une fraction de millimètre, mais aussi d'autres qui mesuraient 1 ou 2 millimètres.

Il résulte de ce qui vient d'être dit, que, sur une coupe horizontale, les tubes sont loin de se présenter toujours de la même manière; on y voit en effet, — et cela souvent en des points différents d'une seule et même coupe, — tantôt un grand espace vide au centre, tantôt un espace moyen ou petit (fig. 4), et d'autres fois encore cet espace est entièrement fermé ou rempli (fig. 3).

Dans les parties de la tige déjà assez âgées, le contenu des tubes est d'un brun plus ou moins clair ou plus ou moins foncé (fig. 4); mais, à mesure que, des entre-nœuds vivants les plus anciens, on s'élève aux plus jeunes, la couleur perd peu à peu de son intensité, jusqu'à ce qu'elle finisse par disparaître, ou plutôt par faire place à l'état incolore (fig. 5 et 6).

Quoique le contenu des tubes, tel qu'il vient d'être défini en quelques traits, recouvre, sans laisser d'espace intermédiaire, la face interne de la paroi de ces tubes, il est pourtant facile de l'en isoler: par exemple, en mettant les coupes microscopiques en contact

avec l'eau ou l'alcool. Sous l'influence de ces liquides, la matière se gonfle considérablement (fig. 5 et 6), et comme alors la cavité des tubes lui devient trop étroite, elle se porte en dehors et souvent se montre complétement à nu (fig. 7). Sur ces parties mises en liberté, on peut alors observer que leur surface extérieure est tout à fait lisse; en d'autres termes, elle ne présente absolument aucune inégalité d'où l'on puisse conclure qu'elle aurait été, antérieurement, en connexion organique avec la paroi des tubes. Quelquefois, il est vrai, on y découvre, en employant des objectifs puissants, de petites stries transversales excessivement fines; mais, même alors, il est impossible de décider si ces stries doivent être regardées comme des plis ou des sillons, ou bien comme des endroits moins denses ou plus denses. Dans un petit nombre de cas, j'ai aussi observé que la matière cachait dans son intérieur de nombreuses cavités (fig. 8), ce qui lui donnait un aspect spongieux; mais alors j'ai reconnu en même temps que ces cavités étaient fermées en dehors, et que par conséquent, du côté où la matière avait été en contact avec la paroi du tube, elles ne pouvaient avoir eu de communications avec le monde extérieur. La surface interne de la paroi des tubes vides m'a aussi toujours paru entièrement lisse.

La capacité interne des tubes, ou de leurs concamérations, est primitivement remplie d'un liquide aqueux, mais plus tard elle ne renserme plus que de l'air, ce qui est entièrement conforme à ce qu'on observe dans les cellules médullaires au milieu desquelles les tubes sont plongés. Il est facile de s'assurer du fait, en prenant des coupes minces de la moelle de branches vivantes, les plaçant à l'état sec sous le microscope et les observant sans retard. Lorsque ces coupes ont été prises à l'extrémité des branches, la matière qui tapisse les tubes est gonssée; mais lorsqu'elles proviennent d'entre-nœuds plus anciens, on ne remarque rien d'un pareil gonssement, bien qu'on puisse le provoquer immédiatement à l'aide d'une goutte d'eau. J'ajoute toutesois que cette expérience ne doit pas se faire au premier printemps, époque où il s'opère une ascension énergique de sucs, parce qu'alors la matière des tubes est fréquement gonssée même dans de vieux entre-nœuds. — Si l'on

veut aller droit au but, on peut prendre, au printemps et en été, sur des entre-nœuds d'âge divers, des coupes qui ne soient pas trop minces, et les observer sous l'huile; la présence des bulles d'air se trahit alors, au moins dans les tubes auxquels une coloration trop forte n'a pas encore fait perdre leur translucidité, par une ombre obscure au pourtour de parties plus claires.

La place que les tubes occupent dans les branches de Sureau est facile à déterminer sur une coupe horizontale. On les trouye, comme nous le savons déjà, à la circonférence de la moelle et dans l'écorce, non loin du liber proprement dit. Relativement aux tubes de la moelle (je n'ai pas encore donné une attention spéciale à ceux de l'écorce), il convient de noter qu'ils ne sont pas disposés exactement suivant une ligne circulaire, mais qu'ils s'écartent un peu de cette ligne, tantôt en dedans, tantôt en dehors. Aucune relation bien évidente ne s'observe entre leur position et celle des faisceaux vasculaires, en ce sens que les tubes, quelquefois sont situés dans le prolongement de l'axe horizontal de ces faisceaux, et d'autres fois s'en éloignent beaucoup. Néanmoins, on reconnaît assez clairement qu'ils sont, en général, plutôt cantonnés au voisinage des faisceaux vasculaires que dispersés dans le tissu qui sépare ces cordons l'un de l'autre. Entre les vaisseaux spiraux de l'étui médullaire et les tubes se trouvent quelques cellules médullaires; le nombre de celles qui circonscrivent les tubes est toutefois très variable, car dans certains cas il n'est que de cinq ou six, tandis que dans d'autres il s'élève à douze ou à plus.

## II. Etude organogénétique.

Si l'on fend verticalement le bourgeon terminal d'un rameau de Sureau et l'entre-nœud immédiatement inférieur (je l'ai fait au mois de janvier), et qu'on soumette à l'étude microscopique un certain nombre de coupe minces, ou réussit assez souvent à saisir la naissance et les premières phases de développement des tubes du Sureau.

On constate tout d'abord, — ce qui du reste se reconnaît encore mieux sur des coupes horizontales, — qu'il n'existe aucune trace vi-

sible des tubes, aussi longtemps que le cercle de faisceaux vasculaires n'est pas formé et qu'il n'y a pas encore de séparation entre la moelle et l'écorce. Mais, à peine cette séparation a-t-elle eu lien, que les tubes deviennent visibles.

Dans la période initiale de leur développement (fig. 9), ils se composent de cellules un peu plus longues que larges, qui sont superposées en séries verticales, et qui reposent l'une sur l'autre par des faces planes. Jamais il n'y a plus d'une rangée de cellules prenant part à la formation d'un tube. Les cellules que mus avons ici spécialement en vue se distinguent des cellules médillaires voisines en ce qu'elles sont un peu plus longues que larges (pas développées également dans tous les sens), qu'elles ne montrent aucun dessin, et qu'elles sont remplies d'une matière particulière, qui, bien qu'incolore, donne pourtant à ces cellules un aspect différent de celui des cellules médullaires, dans lesquelles elle n'existe pas. Dès à présent, cette matière est appliquée sur la face interne de la paroi de la cellule, — non libre dans sa cavité, — et elle présente tous les caractères d'une petite couche de protoplasma. Mais on voit aussi très distinctement qu'elle s'accumule surtout aux extrémités ou côtés horizontaux des ællules, d'où résulte que la cavité primitivement anguleuse ne tarde pas à s'arrondir, et que là où se montraient d'abord des cloisons minces, on observe maintenant des tampons très épais, déprimés au centre des deux côtés, et ressemblant un peu à une lentille biconcave étirée en longueur. A mesure que l'accumulation de la matière à la surface des parois horizontales fait des progrès, celle-ci deviennent plus indistinctes, et il vient un moment où on cesse complétement de les voir.

Cette disparition des cloisons peut être attribuée ou bien à leur résorption, ou bien à ce que la matière déposée possède le même pouvoir réfringent que les cloisons. Le fait, que le contenu des cellules continue à se distinguer très bien des parois verticales, est contraire à la seconde de ces deux interprétations, tandis qu'en faveur de la première on peut dire : que la matière extraite des tubes dans le sens de leur longueur ne montre nulle part des

étranglements, circulaires ni autres, et que, d'autre part, à la surface interne des tubes vidés on ne découvre pas de traces de cloisons ou de membranes déchirées. L'hypothèse de la destruction des parois horizontales me paraît donc la plus probable. Je puis ajouter, d'ailleurs, qu'on ne parvient par aucun réactif à les rendre de nouveau visibles, et qu'on ne réussit pas davantage, par l'emploi des divers moyens qui produisent le gonflement de la matière, à déterminer celle-ci à se séparer des parois horizontales.

La disparition ou la résorption des cloisons intermédiaires entre les cellules superposées m'autorise suffisamment à appliquer le nom de tubes aux séries de cellules qui font l'objet de cette communication. Du reste, ce nom pourrait être conservé lors même qu'on viendrait à prouver qu'il n'y a ni résorption ni diffluence des cloisons. Aujourd'hui, en effet, on ne fait aucune difficulté de parler de tubes ou de vaisseaux même dans les cas où il ne s'agit pas de cavités continues, mais de séries de cellules superposées, à condition seulement que ces séries se présentent comme des réunions bien distinctes d'éléments et aient une vie différente de celle des tissus ambiants.

La croissance en longueur des cellules qui donnent naissance aux tubes du Sureau s'arrête dans un cas plus tôt que dans l'autre, et telle est la raison pour laquelle, dans les tubes parvenus à leur entier développement, les tampons transversaux sont quelquefois très rapprochés et d'autres fois à de grandes distances les unes des autres.

Comme le nombre des tubes, qu'on voit disposés en cercle sur la coupe horizontale d'un article nouvellement formé d'une branche de Surean, ne s'élève ordinairement qu'à dix ou douze, tandis qu'on en découvre souvent 60, et plus, sur un cylindre de moelle de l'épaisseur du doigt, on peut en conclure que la production des tubes n'est pas bornée au méristème primitif des bourgeons, mais qu'elle doit se continuer, plus tard, à la surface de la moelle. Cette supposition est d'autant moins hasardée, qu'on connaît aujourd'hui beaucoup de cas où, dans des tissus dont le développement paraissait arrêté, certaines cellules manifestent à un moment donné une vie nouvelle, qui se traduit par l'appa-

c. A. J. A. OUDEMANS. SUR UNE ESPÈCE SPÉCIALE DE TUBES, ETC. 219 rition de nouvelles parties dans des points où il n'en existait précédemment aucune trace.

### III. ETUDE CHIMIQUE.

Dans cette étude j'ai toujours fait usage de tubes appartenant à de jeunes entre-nœuds coupés sur des branches vivantes, de tubes, par conséquent, dont le contenu était tout à fait incolore ou n'avait encore pris qu'une teinte très faible: d'une part, en effet, les changements de couleur de ce contenu, déterminés par les réactifs, peuvent alors être mieux appréciés; et, d'autre part, les phénomènes de gonflement ne sont pas à beaucoup près aussi apparents sur la matière des vieux tubes que sur celle des jeunes.

Eau. L'eau distillée froide fait gonfler la matière dans les trois sens: longitudinal, radial et tangentiel, mais surtout dans le sens radial. Le gonflement dans la direction longitudinale se laisse constater sur des tubes coupés longitudinalement, celui dans les deux autres directions peut être étudié sur des coupes horizontales. La preuve que la matière se gonfle dans le sens radial, c'est que la cavité du tube devient plus étroite; quant à la tendance à se dilater aussi dans le sens tangentiel, elle peut être inférée de ce que la matière, après s'être échappée de l'anneau où elle était serrèe, occupe une circonférence beaucoup plus grande, et de ce que, à l'intérieur de l'anneau, elle envoie souvent des plis vers le centre. Si l'on a amené dans le champ visuel une partie étroite ou entièrement oblitérée du tube, et qu'on y ajoute alors de l'eau, le tampon commence à saillir fortement en dessus. Lorsqu'on laisse sécher les préparations humectées, et qu'ensuite on les met de nouveau en contact avec l'eau, on voit se répéter les phénomènes décrits. — L'eau froide n'occasionne pas de changement de couleur dans la matière. Elle ne lui enlève rien non plus par voie de dissolution; du moins, cela me paraît résulter avec évidence du fait que la matière ne diminue pas de volume, et que les réactifs, aptes à y déterminer quelque changement, restent sans action sur l'eau. L'eau bouillante produit les mêmes effets que l'eau froide, soit que les

préparations soient portées lentement avec l'eau à la température de l'ébullition, soit qu'on les plonge directement dans l'eau bouillante. L'action de cette dernière diffère pourtant de celle de l'eau froide, en ce qu'elle colore le contenu des tubes en brun, tantôt plus clair, tantôt plus foncé. Le contenu bouilli dans l'eau se contracte sous l'influence des acides minéraux et se dilate sous celle de l'alcool.

Alcool. A froid aussi bien qu'à la température de l'ébullition, l'alcool fait gonfier le contenu des tubes encore plus fortement que l'eau (fig. 5, 6, 7); la preuve, c'est que si l'on met en contact avec l'eau des coupes qui avaient été d'abord humectées d'alcool, le contenu se contracte visiblement. Ni à froid, ni à chaud, ce véhicule ne dissout toutefois aucune partie du contenu. Dans les premiers instants, ce dernier n'est pas décoloré. Pas plus que l'eau froide ou bouillante, l'alcool froid n'enlève à la matière le pouvoir de se dilater et de se contracter successivement; l'alcool bouillant ne lui enlève pas le pouvoir de se contracter sous l'influence des acides minéraux.

Ether. L'éther sulfurique et l'éther acétique agissent de la même manière: ils font gonfier la matière, à froid aussi bien qu'à l'état bouillant. Néanmoins, ils n'en dissolvent rien, et n'occasionnent pas de changement immédiat de couleur. L'éther froid laisse intact le pouvoir de contraction et de dilatation de la matière; l'éther bouillant n'enlève pas à la matière la propriété de se contracter en présence des acides minéraux.

Essence de térébenthine. Ce liquide n'exerce absolument aucune influence sur la matière. Il ne la fait pas gonfler, n'en dissout rien, même à l'état bouillant, et ne la colore pas.

Glycèrine. Etendue d'eau ou non étendue, la glycérine fait gonfler fortement la matière, mais ne la colore pas. Elle n'en dissout rien, et ne la prive pas de la faculté de se dilater et de se contracter.

Acide acétique. Fait gonfler la matière plus que l'eau pure, et ne lui enlève pas le pouvoir de se gonfler et de se contracter. Il n'en dissout rien et ne la colore pas dans les premiers instants.

Acides minéraux. Les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique ne font gonfler la matière, ni à l'état concentré, ni à l'état de dilution. Ils ne la dissolvent pas non plus, mais la colorent en rouge-brun aussitôt après l'application. L'acide nitrique ne donne pas lieu à la coloration en jaune d'or, même quand son action est appuyée de celle de l'ammoniaque. Pas plus que l'alcool et l'éther, les acides minéraux n'enlèvent à la matière le pouvoir de se gonfier et de se contracter. Si, par exemple, on place dans une goutte d'acide concentré ou étendu des coupes de tubes, leur contenu ne change pas; mais vient on alors à enlever l'acide et à le remplacer par une goutte d'alcool, on voit le contenu se gonfier fortement. Si ensuite, lorsque l'alcool est presque évaporé, on ajoute une seconde goutte d'acide à la préparation, on voit le contenu se contracter de nouveau. On peut donc admettre que les acides minéraux ont une action inverse de celle de l'eau, de l'alcool, de l'éther, de la glycérine et des alcalis caustiques (voir plus bas).

Ammoniaque. Elle fait gonfier le contenu des tubes, mais ne le dissout pas. Un changement de couleur, savoir en brun, ne s'observe que plus tard.

Potasse caustique. Fait gonfler le contenu des tubes et le colore très rapidement en brun-rougeâtre soncé. A froid, le réactif ne dissout ce contenu que lentement, mais à la température de l'ébullition la dissolution est assez rapide; en même temps, le liquide se colore légèrement en rouge.

Solution d'iode dans une solution d'iodure de potassium. Ne fait gonfler le contenu que très peu, et le colore de sa propre couleur. Rien n'indique que le réactif dissolve quelque chose.

Sulfate ferreux. Colore immédiatement le contenu des tubes en bleu sale, mais ne le fait pas gonfler et ne lui enlève rien. La coloration produite par ce sel est surtout très prononcée quand on opère sur des préparations ayant séjourné dans un liquide qui a fait gonfler la matière des tubes. La même réaction est exercée par le sulfate ferreux sur des coupes qui ont été préalablement bouillies dans l'eau. De l'eau, où j'avais fait bouillir une quantité considérable de tranches de moelle de Sureau, avec beaucoup de tubes, ne réagissait pas sur le sulfate ferreux. Le

contenu des tubes préalablement gonflé, éprouve de la part du sulfate ferreux une forte contraction.

Chlorure ferrique. Se comporte comme le sel précédent, mais colore le contenu des tubes d'abord en brun-rougeâtre, et ensuite seulement en bleu sale.

Sulfate de cuivre. Lorsqu'il n'est pas purifié, et qu'il contient par conséquent du fer, il exerce la même action colorante que le sulfate ferreux, mais à l'état de pureté il colore la matière en rouge-brunâtre. Il n'occasionne pas de gonflement, mais détermine au contraire la contraction de la matière gonflée sous l'influence d'autres réactifs.

Sulfate de cuivre et potasse caustique. Si on laisse macérer la matière dans une dissolution de sulfate de cuivre pur, qu'on la lave ensuite avec soin et qu'on la mette en contact avec de la potasse caustique, froide ou bouillante, elle se gonfle et ne prend pas une couleur violette, mais une couleur rouge-brunâtre.

Acétate de cuivre. Ne fait pas gonfier la matière, mais la colore rapidement en rouge-brunâtre. Rien n'indique que ce sel possède un pouvoir dissolvant. La matière gonfiée se contracte sous l'influence de l'acétate de cuivre.

Ammoniaque cuprisère (Cuoxam). Fait gonfier la matière médiocrement, la colore d'abord en brun clair, puis en brun foncé, et finit par lui donner un reflet pourpré. Même après plusieurs jours de macération, le liquide n'a rien dissous de la matière.

Réactif de Millon. Ne fait pas gonfler la matière, mais la force à se contracter lorsqu'elle est à l'état de gonflement. Il ne colore pas la matière en rouge-brique, mais d'abord en brun sale, ensuite en pourpre sale et très foncè, et finalement en noir.

Bichromate de potasse. Colore la matière en rouge-brunâtre et la fait gonfler médiocrement. Ne détermine pas la contraction quand la matière a été amenée par l'alcool à l'état de gonflement.

Sucre et acide sulsurique. Ne donnent pas lieu à une coloration en rose, mais, comme beaucoup d'autres réactifs, à une couleur rouge-brunâtre.

Acide sulfurique et iode. Ne donnent pas une couleur bleue,

mais une couleur rouge-brunâtre. La réaction de ces liquides ne peut être étudiée sur des préparations qui ont macéré dans l'acide nitrique ou la potasse caustique, parce que ces matières occasionnent elles-mêmes la production d'une couleur rouge-brunâtre.

Solution de chlorure de zinc iodé. Colore la matière en bleu, sans la faire gonfler, et force la matière gonflée à se contracter. On n'observe aucune trace de dissolution de la matière dans ce réactif.

Acide chromique. Détruit complétement les cellules de la moelle, avec les tubes et leur contenu.

Chlorate de potasse avec acide nitrique étendu. A chaud, ces matières dissolvent le contenu des tubes plus rapidement qu'elles ne dissolvent les parois et le tissu ambiant.

Le résultat de ces expériences peut être résumé dans les propositions suivantes:

- 1. Le gonflement du contenu des tubes est déterminé par l'eau (froide et bouillante), l'alcool (froid et bouillant), l'éther, la glycérine, l'acide acétique, les alcalis caustiques, le bichromate de potasse; mais non par l'essence de térébenthine, les sels métalliques et les acides minéraux.
- 2. La contraction du contenu gonflé est produite par les sels métalliques et les acides minéraux. L'eau, qui fait gonfler le contenu des tubes moins que les autres substances énumérées sous 1, donne également lieu à une légère contraction, lorsqu'on la fait agir après une de ces substances.
- 3. Un changement de couleur, peu de temps après le commencement de l'action, n'est pas occasionné par l'eau froide, l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine et la glycérine, mais bien par l'acide acétique, les acides minéraux, les alcalis caustiques, les dissolutions de sels métalliques, le bichromate de potasse, l'iode et le chlorure de zinc iodé.
- 4. Les alcalis caustiques, l'acide acétique, les acides minéraux, le bichromate de potasse, les sels cuivriques, le réactif de Millon et l'iode colorent la matière en brun, ordinairement avec une

nuance de rouge; le sulfate ferreux, le chlorure ferrique et le chlorure de zinc iodé la colorent en bleu.

- 5. La matière colorante de la cochenille (carmin) est fixée par la matière.
- 6. L'ammoniaque cuprifère et les acides minéraux ne dissolvent pas la matière, pas plus que l'eau, l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine, la glycérine, l'acide acétique et l'ammoniaque.
- 7. La potasse caustique dissout la matière lentement; l'acide chromique et l'agent de macération de Schultz la détruisent rapidement.

Armés des connaissances ci-dessus acquises, nous pouvons essayer de découvrir la nature de la matière contenue dans les tubes Dans cette tentative, nous avons à de la moelle de Sureau. considérer, en premier lieu, qu'à partir du moment où la matière devient visible, et ensuite pendant toute la durée de son existence, elle est appliquée contre la paroi des cellules ou des tubes et ne se trouve jamais à l'état de corps libre dans leur cavité. De plus, elle n'est jamais liquide; toujours on la trouve à l'état solide, bien qu'il soit probable qu'à l'origine elle affecte la consistance d'un fluide épais. Ces données conduisent à supposer qu'il peut exister de l'affinité entre cette matière et le plasma périphérique, ou bien entre elle et l'un ou l'autre produit de ce plasma, tel que la cellulose par exemple. Dans l'application des divers réactifs j'ai toujours eu cette possibilité en vue, quoique je doive avouer que mon attente concernant l'existence de l'une de ces substances a été promptement déçue.

De ce que la matière n'est soluble dans aucun véhicule, à l'exception de la potasse caustique, de l'acide chromique et de l'agent de macération de Schultz, il résulte qu'on n'a à songer ni au sucre, ni à la gomme ou à la dextrine, ni à la résine. Il ne peut être question non plus de l'amidon ou de l'inuline, attendu que l'iode ne colore pas la matière en bleu, et que l'inuline est soluble dans les acides minéraux et ne gonfle pas sous l'action de l'eau et des alcalis. La bassorine doit être écartée,

vu que cette substance n'absorbe pas l'alcool et l'éther, et qu'en se gonflant dans l'eau elle perd la netteté de ces contours, tandis que notre matière, quelle que soit la quantité d'eau qu'on y ajoute, atteint promptement la limite de son gonflement et montre alors des contours encore aussi distincts qu'auparavant. Cette matière ne saurait être du caoutchouc, car l'essence de térébenthine, soit froide soit bouillante, n'exerce aucune influence sur elle; enfin, sa solubilité dans la potasse caustique, l'acide chromique et l'agent de macération de Schultz, exclut immédiatement la pensée de l'acide silicique.

La réaction frappante, due aux sels de fer, faisait naître la présomption que la matière contenait du tannin; je pense, en effet, qu'il ne peut y avoir de doute à cet égard, d'autant plus que le bichromate de potasse la colore en rouge-brunâtre, et que le sulfate de cuivre chimiquement pur ne produit pas la coloration bleue des sels de fer, tandis que le sulfate de cuivre ferrifère du commerce la fait apparaître très rapidement. L'idée, toutefois, que la matière consistait uniquement en tannin, ne pouvait se soutenir, puisque le tannin est soluble dans l'eau, et que non-seulement je n'avais pas réussi à obtenir une pareille solution, mais que même l'eau, où j'avais fait bouillir une assez grande quantité de tubes de la moelle de Sureau, n'avait pas pris de couleur bleue sous l'influence du sulfate ferreux.

La supposition que je pouvais avoir affaire à un corps albumineux où à une combinaison d'albumine avec l'acide tannique, dut également être abandonnée. En effet, du tannate d'albumine préparé par voie chimique, que m'avait procuré mon frère, le professeur A. C. Oudemans Jr., ne présentait aucune trace de gonflement au contact de l'eau, de l'alcool, de l'éther ou de la glycérine; et, d'un autre côté, l'albumine contenue dans les cellules végétales n'offre pas non plus ce phénomène, mais se contracte au contraire sous l'influence de l'alcool ou de la glycérine. En outre, je n'ai pu faire apparaître, en opérant d'après les méthodes en usage, les réactions propres aux matières albumineuses. L'acide nitrique et l'ammoniaque, agissant successive-

ment et avec le secours de la chaleur, ne donnaient pas la couleur jaune d'or; le sulfate de cuivre, avec la potasse caustique bouillante, ne donnait pas la couleur violette; le réactif de Millon, pas la couleur rouge brique; l'acide sulfurique et le sucre, pas la couleur rose. Sous l'influence de ces divers réactifs, la matière, primitivement incolore, prenait une teinte rouge-brunâtre plus ou moins foncée, changement qu'il faut peut-être attribuer à une décomposition de l'acide tannique. Le seul point de ressemblance que notre matière eût avec les corps albumineux, c'est qu'elle enlevait le carmin à sa dissolution ammoniacale et le condensait dans sa propre substance; mais plusieurs produits organiques partagent cette propriété avec l'albumine.

Finalement, je me suis demandé si le contenu des tubes ne serait pas essentiellement de la cellulose, dans un état modifié, et, après récapitulation de tout les faits observés, je dois reconnaître que cette hypothèse me paraît se rapprocher le plus de la vérité

Ce qui plaide surtout en sa faveur, c'est la coloration bleue. que la matière éprouve en présence du chlorure de zinc iodé, et l'analogie parfaite, sous le rapport de la solubilité ou de l'insolubilité dans les réactifs énergiques, qu'elle présente avec la cuticule, d'un côté, et avec la vasculose de Frémy, de l'autre. Au sujet de ces deux dernières matières, on nous apprend qu'elles ne sont pas solubles dans l'acide sulfurique concentré, ni dans l'ammoniaque cuprifère, mais bien dans la potasse concentrée; or, la même chose est applicable à la matière contenue dans les tubes du Sureau. Il est évident, toutefois, que celle-ci ne saurait être entièrement identifiée ni avec la cuticule, ni avec la vasculose, car toutes les deux sont privées de la faculté de se gonfler dans l'alcool, l'éther, la glycérine et l'acide acétique, et n'en jouissent qu'à un beaucoup plus faible degré dans l'eau; à quoi il faut ajouter que la cuticule ne prend pas la couleur bleue sous l'influence du chlorure de zinc iodé. Quant à la cellulose proprement dite, comme elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré, et qu'on ne lui connaît pas non plus la propiété de se gonfler dans l'alcool, l'éther, la glycérine et l'acide acétique,

il faut renoncer également à l'idée d'une identité complète entre elle et la matière des tubes du Sureau.

En admettant que mon hypothèse soit juste, et que la matière en litige doive être regardée comme une espèce de cellulose, douée de propriétés non encore signalées, au moins en ce qui concerne le phénomème du gonflement, on peut se demander s'il convient de lui conserver le nom de contenu, sous lequel, pour la commodité, je l'ai désignée jusqu'ici, et s'il ne vaudroit pas mieux la décrire comme une tunique interne de la paroi des tubes en question. Je crois, en effet, que la seconde interprétation mérite la préférence. Elle est d'accord, et avec ce qui se passe chez un grand nombre de spores, par exemple celles des Spirogyra et de beaucoup de Mousses, où l'exospore se détache complétement de l'endospore pendant la germination; et avec ce qu'on a remarqué dans les grains de quelques pollens, dont l'exine se laisse séparer de l'intine par certains réactifs; et enfin avec quelques observations déjà faites sur des parties d'autres plantes, telles que les cellules des gaînes des faisceaux vasculaires du Pteris aquilina, et celles du bois de plusieurs espèces de Pinus et de beaucoup de Papilionacées. Les cellules citées en dernier lieu ont aussi offert une couche interne, différant par ses caractères d'une couche plus externe sur laquelle elle était appliquée, et pouvant en être séparée, sans offense notable, à l'aide de l'un ou l'autre réactif; dans ces cas, pas plus que chez les spores et les grains de pollen dont il vient d'être question, on n'a songé à une opposition de paroi et de contenu, et on a regardé comme faisant partie d'un même tout les diverses tuniques de l'enveloppe, quel que fût le contraste de leurs propriétés physiques ou chimiques.

De tout ce qui précède nous tirons la conclusion: que les stries brunes à la surface de la moelle et dans l'écorce du Sureau n'appartiennent pas aux Champignons, ni par conséquent au genre Rhizomorpha, mais que ce sont des tubes ou vaisseaux, provenant toujours d'une série verticale de cellules et offrant les particularités suivantes: 1°. qu'ils sont oblitérés aux points où se

montraient primitivement des cloisons horizontales, et 2° que leur paroi se compose de deux couches ou tuniques, dont l'interne, en connexion lâche avec l'externe, doit être rangée sous la rubrique générale "cellulose", mais se distingue de toutes les modifications connues de cette matière par une série de propriétés spéciales, surtout en ce qui concerne la faculté de se gonfler et de se contracter.

La couleur foncée que cette paroi interne prend peu à peu, et qui est analogue à la teinte que nous pouvons y faire apparaître à l'aide de différents réactifs énergiques, est due propablement à la décomposition du tannin — dont les réactifs ordinaires décèlent la présence dans la paroi interne — et à l'oxydation d'un des produits de cette décomposition.

En terminant, je ferai observer que la paroi interne des tubes de la moelle du Sureau fait exception à la règle posée par M. Sachs (Ueber einige neue microscopisch-chemische Reactionsmelhoden, 1859, p. 23): "là, où l'on constate la présence du tannin dans les cellules, les réactions sont ordinairement si accusées, qu'on est autorisé à admettre, non-seulement qu'on a affaire à des solutions assez concentrées, mais même qu'il ne peut exister dans ces cellules, outre le tannin, que des quantités extrêmement faibles d'autres substances".

AMSTERDAM, Janvier 1872.

### EXPLICATION DES FIGURES DE LA TABLE VII.

- Fig. 1. Coupe horizontale d'un tube entouré de quelques cellules de la moelle.
  - " 2. Coupe verticale d'un tube, avec des cellules de la moelle à droite et à gauche.
  - , 3. Coupe horizontale d'un tube à l'endroit ou se trouve un tampon.
  - "4. Coupe horizontale de deux tubes juxtaposés, assez âgés et à paroi interne dun brun foncé.
  - , 5. Coupe horizontale d'un tube à paroi interne gonflée par suite de l'immersion dans l'alcool.
  - , 6. Coupe semblable, à paroi interne encore plus fortement gonflée (sous l'alcool).
  - , 7. Coupe semblable, à paroi externe rompue et à paroi interne faisant saillie en dehors (sous l'alcool).
  - , 8. Fragment d'une paroi interne poreuse.
  - , 9. Coupe verticale d'un tube très jeune, avec cellules médullaires contiguës. Ça et là on voit les cloisons horizontales.

#### NOTE ADDITIONNELLE.

J'ai trouvé tout récemment, à la surface de la moelle du Robinia Pseudacacia et du R. hispida, des tubes succifères semblables à ceux du Sureau, avec cette différence, que les cloisons transversales n'avaient pas disparu et que par conséquent il n'existait pas de tampons dans les tubes.

L'ouvrage de Schultz, Sur la Circulation etc., parle bien, pag 21, de vaisseaux laticifères dans l'écorce du Sambucus Ebulus et du S. nigra, mais non de vaisseaux dans la moelle. M. Dippel, dans son Mémoire: Ueber die Entstehung der Milchsastgefässe, passe tout à fait sous silence les tubes du Sambucus. M. Hanstein, Die Milchsaftgefässe, p. 21, fait mention "des soi-disant vaisseaux lactifères du genre Sambucus', à la circonférence de la moelle du S. Ebulus et du S. nigra; il résulte de là que l'auteur ne regarde pas non plus comme tout à fait convenable l'application du nom de "vaisseaux lactifères" aux tubes succifères des vėgėtaux en question. Ce qui a pu contribuer à cette opinion, c'est que M. Hanstein a trouvé le suc de ces vaisseaux différent da suc laiteux ordinaire, comme le montre le passage suivant: "Leur suc se comporte autrement que le suc laiteux ordinaire; car, lorsqu'on le traite par la potasse caustique, il se colore en rouge-brunâtre foncé, se coagule, se contracte et se réduit entièrement en fragments courts, cylindriques, à bords presque aigus". Je ferai remarquer que M. Hanstein se trompe, lorsqu'il dit que la potasse caustique détermine la coagulation du suc des tubes du Sambucus. Evidemment, il a pris la tunique interne de la paroi des tubes pour du suc coagulé, et a attribué à la potasse une propriété qu'elle ne possède pas.

<sup>3</sup> Mars 1872.

# SUR LA COMBUSTION LENTE,

PAR

#### P. J. VAN KERCKHOFF.

Un grand nombre de matières possèdent la propriété de se combiner en un temps plus ou moins long, suivant les circonstances, avec l'oxygène, et de donner ainsi naissance à des produits complétement ou incomplétement oxydés. Dans beatcoup de cas, cette oxydation lente ou rapide dépend, toutes choses égales d'ailleurs, de la température; mais cette température n'en est pas le facteur unique. Parmi les nombreuses conditions qui peuvent exercer de l'influence sur l'oxydation, figure aussi la présence d'une matière qui se retrouve inaltérée après que l'action est terminée, soit que, pendant l'action même, elle ait éprouvé des changements chimiques, soit qu'elle n'en ait subi aucun. Beaucoup de ces actions, appelées autrefois actions de contact ou actions catalytiques, ont été éclaircies par une étude plus approfondie; on a trouvé, en effet, qu'elles pouvaient être ramenées ou bien à des actions chimiques ordinaires, dans lesquelles la matière active se transformait (disparaissait) et se reproduisait alternativement, ou bien à des modifications d'états physiques, impliquant, en général, un changement de température.

A la première de ces catégories, celle de la fixation et de l'abandon alternatifs de l'oxygène, appartient, par exemple, l'action de l'oxyde azotique et de l'oxyde ferrique; à la seconde se rapporte la propriété remarquable que Davy a découverte dans le platine, savoir, de déterminer des combinaisons chimiques en général, et

par conséquent aussi des oxydations, sans subir lui-même de changement chimique. Cette propriété a donné lieu à une foule d'expériences, qui ont fait reconnaître que beaucoup d'autres substances jouent un rôle analogue. Les recherches de Döbereiner, Pleischl, Dulong, Thénard, Cloez et autres ont mis au jour une multitude de faits relatifs à ce sujet.

Néanmoins, on n'a pas toujours tenu compte de toutes les conditions qui interviennent dans le phénomène et dont il importerait de pouvoir apprécier l'influence.

Il m'a donc paru que l'étude de quelques-unes de ces conditions ne serait pas dépourvue d'utilité. J'ai borné mes recherches à l'action de l'oxygène sur une couple de gaz combustibles, savoir, 1° sur un gaz pur, l'oxyde de carbone, et 2° sur le mélange qui constitue le gaz d'éclairage ordinaire, après qu'il a été complétement privé d'acide carbonique.

Les points que je me suis proposé d'examiner sont les suivants:

- 1°. quel degré d'influence exerce la durée du contact entre le gaz combustible et l'oxygène, en présence de matières chimiquement passives;
  - 2º. si cette durée varie avec la nature de la matière solide;
- 3°. si, pour des mélanges gazeux différents, la combustion lente exige une température différente;
- 4°. si l'acide carbonique, qui doit prendre naissance en cas d'oxydation, se dégage à l'état de gaz libre ou bien reste condensé dans la matière poreuse;
- 5° enfin, parmi les matières solides en présence desquelles la combustion peut se produire, je me suis attaché à en choisir une qui, encore peu ou point étudiée jusqu'ici, pût être employée à l'état de pureté, sans donner lieu au phénomène du transport de l'oxygène.

Mes premières expériences étaient disposées de telle sorte, qu'un mélange d'oxygène et du gaz combustible, — ces deux gaz étant d'abord dépouillés, chacun séparément, de toute trace d'acide carbonique, — traversait lentement un tube en U, qui contenait la matière solide à l'influence de laquelle on voulait soumettre le

mélange. Après être passé sur cette matière solide, le gaz était conduit dans un flacon de lavage contenant de l'eau de chaux limpide.

Le tube en U pouvait être placé dans un bain-marie, de façon à maintenir la matière solide à une température déterminée, pendant que le mélange gazeux la traversait.

L'oxygène, préparé au moyen du chlorate de potasse, et recueilli dans un gazomètre sur de l'eau pure, traversait d'abord, dans chaque expérience, un tube rempli de chaux sodée, pour se débarrasser de l'acide carbonique et du chlore qui auraient pu provenir de l'eau et de la matière première; il passait ensuite dans un flacon de lavage, qui contenait de l'eau de chaux bien claire, servant de moyen de contrôle.

On opérait de même avec l'oxyde de carbone, qui était obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique, et auquel d'ailleurs on enlevait déjà presque tout son acide carbonique au moment de la préparation, en le faisant barboter dans du lait de chaux, puis le recevant dans un gazomètre rempli de ce même liquide.

Le gaz ordinaire de l'éclairage, qui renferme presque toujours encore un peu d'acide carbonique, était également dépouillé des dernières traces de cette matière.

Dans toutes les expériences, sans exception, l'absence de l'acide carbonique a toujours été dûment constatée.

Les matières solides dont je me suis servi sont:

- 1º. l'asbeste platiné, convenablement recuit;
- 2º. la pierre ponce, bouillie à différentes reprises dans l'acide chlorhydrique étendu, puis lavée et calcinée;
  - 3º. la terre de pipe, traitée de la même manière.

Des expériences plusieurs fois répétées apprirent qu'à la température ordinaire, variant entre 5 et 15 degrés, l'asbeste platiné était la seule des trois substances expérimentées qui donnât lieu à l'oxydation de l'oxyde de carbone. Le mélange contenant ce gaz, après avoir traversé l'asbeste, faisait naître, en un temps relativement court, un précipité très apparent dans le flacon à eau de chaux; en faisant usage, au contraire, soit de la pierre

ponce, soit de la terre de pipe, on n'observait pas le plus léger trouble.

Ce résultat, en ce qui concerne l'asbeste platiné, était du reste à prévoir, puisqu'on sait que l'éponge de platine est même capable d'amener la déflagration d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, quand ces deux gaz sont dans des proportions convenables, surtout dans celles de 2 vol. CO pour 1 vol. O. En employant l'asbeste platiné, l'action se trouve suffisamment ralentie, par suite de la division du platine entre les fibres de l'asbeste, pour qu'aucune explosion ne puisse se produire.

Lorsqu'on faisait passer sur l'asbeste platiné un mélange d'environ 1 vol. de gaz d'éclairage et 2 vol. d'oxygène, toujours à une température de 5 à 15°, on n'observait qu'une trace de formation d'acide carbonique.

Les mêmes expériences, mais cette fois en opérant seulement sur la pierre ponce, et ensuite sur la terre de pipe, furent répétées d'abord à une température de 50 à 60°, puis entre 80 et 90°. Dans tous ces cas il ne se forma absolument pas d'acide carbonique.

Comme exemple du mode opératoire, je citerai l'expérience suivante.

Du gaz d'éclairage, entièrement privé d'acide carbonique, et de l'oxygène également exempt de cette impureté, mélangés dans la proportion de 1 vol. du premier et 2 vol. du second, furent conduits à travers un tube en U d'une capacité d'environ 10 cc, qui contenait environ 5 gr. de terre de pipe purifiée, et qui était maintenu dans un bain-marie à une température de 50 à 60°. La rapidité du courant fut réglée de telle sorte que le tube adducteur, qui avait un diamètre intérieur de 5mm, fournissait par seconde environ 4 bulles du mélange gazeux. L'expérience fut continuée pendant une demi-heure. Ni pendant cette durée, ni après, on ne put découvrir le moindre trouble dans le flacon d'eau de chaux que devait traverser le gaz arrivant de la terre de pipe. D'après le résultat des expériences qui seront mentionnées plus loin, il était permis de soupçonner qu'une petite quantité

d'acide carbonique formé avait pu être retenue, à la température employée, par la terre de pipe. Pour s'en assurer, le mélange gazeux, qui restait dans le tube en U après la fin de l'expérience, fut d'abord chassé, à la température ordinaire, par un courant d'air privé d'acide carbonique; ensuite, le tube renfermant la terre de pipe fut chauffé, au moyen d'une lampe, jusqu'au-dessus de 100°, pendant que le courant d'air exempt d'acide carbonique continuait à le traverser. Même après que le tube eut été ainsi chauffé, l'eau de chaux du flacon de lavage était encore parfaitement limpide.

Dans la seconde série d'expériences, faites sur les mêmes mélanges de gaz combustible et d'oxygène, la durée du contact avec la substance solide a été beaucoup plus longue. pareils devaient par conséquent avoir une disposition différente. Les gaz, qu'il s'agissait d'étudier, étaient mesurés et mélangés, dans la proportion de 2 vol. CO et 1 vol. O (ou de 1 vol. de gaz d'éclairage et 2 vol. O), dans une cloche de verre munie d'un robinet et placée sur de l'eau de chaux; en enfonçant la cloche, on lui faisait débiter le mélange gazeux. Ce mėlange traversait d'abord un tube rempli de chaux sodée, et ensuite un flacon de contrôle à eau de chaux; pour que l'expérience eût quelque valeur, cette eau de chaux devait rester, complétement limpide, et c'est effectivement ce qui eut lieu dans toutes les expériences dont il a été tenu compte. On remplissait alors de ce mélange gazeux un ballon de verre à deux tubulures, d'une capacité d'environ 600 cc, en maintenant pendant longtemps l'arrivée du gaz dans le ballon, afin d'en chasser tout l'air atmosphérique. Chacune des deux tubulures du ballon était pourvue d'un bouchon de liège verni et fermant hermétiquement, à travers lequel passait un court tube de verre, relié à un tube de caoutchouc à parois épaisses, qui pouvait être occludé au moyen d'une pince à vis. Le ballon ainsi rempli et fermé, et dans lequel on avait placé, avant l'introduction du gaz, 5 à 6 grammes de la substance solide préalablement bien rougie, pouvait alors être maintenu pendant très longtemps à la température voulue, sans

qu'aucun échange avec l'air atmosphérique s'y opérât. La preuve en est fournie par les résultats négatifs de plusieurs des expériences rapportées ci-dessous.

A la fin de l'expérience, pour découvir s'il y avait eu, oui ou non, oxydation et formation d'acide carbonique, le contenu du ballon était examiné de la manière suivante.

L'une des tubulures du ballon était reliée, à l'aide du tube de caoutchouc, à un flacon de contrôle à eau de chaux, qui pouvait recevoir d'un tube rempli de chaux sodée l'air atmosphérique devant servir à déplacer le gaz du ballon. Au tube de caoutchouc de l'autre tubulure on fixait le tube de verre qui était destiné à conduire ce gaz, et qui plongeait dans un flacon d'eau de chaux, lequel à son tour était mis en communication avec un aspirateur. De cette manière, on pouvait régler à volonté la rapidité du passage de l'air du ballon à travers l'eau de chaux.

D'après les expériences ci-dessus communiquées, il n'y avait pas de doute que l'asbeste platiné, dans cette seconde manière d'opérer donnerait lieu à l'oxydation; néanmoins, à titre de comparaison, on l'a encore employé, en sus de la pierre ponce et de la terre de pipe, dans la première des expériences exécutées suivant cette nouvelle méthode.

Chacune des expériences suivantes a été faite plus d'une fois, et quelques-unes ont été répétées à plusieurs reprises: toujours les résultats ont été les mêmes.

## EXPÉRIENCES AVEC L'OXYDE DE CABBONE.

Température — 0° à 10°.

Durée de l'expérience — 16 jours. Eau de chaux.

Asbeste platiné . . . . donne un trouble dès les premières bulles, et plus tard un précipité très abondant.

Pierre ponce . . . . . reste parfaitement limpide. Terre de pipe . . . . . reste parfaitement limpide.

## Température — 5° à 15°.

Durée de l'expérience — 16 jours. Eau de chaux.

en y faisant passer le gaz | en y faisant passer de l'air du ballon, sans avoir chauffé le contenu de ce dernier et en chauffant la subdurant l'expérience.

après avoir aspiré le gaz, stance solide.

Pierre ponce.. reste parfaite- reste parfaitement limpide. ment limpide.

Terre de pipe . . reste parfaite- reste parfaitement limpide. ment limpide.

Température — 50° à 60°.

Durée de l'expérience — 9 heures. Eau de chaux.

en y faisant passer le gaz du ballon, sans avoir chauffé le contenu de ce dernier.

Pierre ponce . . . . donne bientôt un précipité, qui en peu de temps devient considérable.

Terre de pipe . . . . reste parsaitement limpide.

Température — 64° à 65°.

Durée de l'expérience — 16 heures. Eau de chaux.

du ballon, sans avoir chauffé le contenu.

en y faisant passer le gaz | en faisant passer de l'air après avoir aspiré le gaz, et en chauffant la substance solide.

Terre de pipe . . reste parfaitement limpide.

donne bientôt un trouble manifeste, qui augmente en peu de temps.

Température — 80° à 90°.

Durée de l'expérience — 12 heures.

Eau de chaux.

en y faisant passer le gaz du ballon, sans avoir chauffé le contenu.

en faisant passer de l'air après avoir aspiré le gaz, et en chauffant la substance solide.

Terre de pipe . . reste parfaitement limpide.

se trouble bientôt assez fortement.

#### EXPÉRIENCES AVEC LE GAZ D'ÉCLAIRAGE.

Température — 5° à 15°.

Durée de l'expérience — 9 jours. Eau de chaux.

en y faisant passer le gaz du ballon, sans avoir chauffé le contenu de ce dernier.

Pierre ponce . . . . reste limpide.

Terre de pipe . . . . donne un trouble très manifeste.

Température — 80° à 90°.

Durée de l'expérience — 11 1/2 heures.

Eau de chaux.

en y faisant passer le gaz | en faisant passer de l'air du ballon, sans avoir chauffé le contenu.

après avoir aspiré le gaz. et en chauffant la substance solide.

Pierre ponce . . donne un trou-

Terre de pipe . . devient immé- | non examiné. diatement très trouble et donne un précipité.

devient fortement trouble et donble manifeste. ne un précipité

Au sujet des expériences avec l'asbeste platiné, j'ai seulement à faire remarquer que sous son influence, qui se manifeste déjà en peu de temps à la température ordinaire, le gaz d'éclairage est brûlé moins facilement par l'oxygène que l'oxyde de carbone. Il paraît que c'est en premier lieu la petite quantité d'oxyde de carbone contenue dans le gaz d'éclairage (7 à 9 %), qui dans ces circonstances éprouve l'oxydation.

En laissant de côté l'action de l'asbeste platiné, il résulte de ce qui précède:

1°. Qu'à la températive ordinaire une action de courte durée, exercée par la pierre ponce ou la terre de pipe, est incapable de déterminer une oxydation appréciable de l'oxyde de carbone ou du gaz d'éclairage par l'oxygène pur.

- 2°. Qu'un contact de courte durée ne produit pas non plus d'oxydation sensible lorsque la température est portée jusqu'à 50°-60°, et même jusqu'à 80°-90°.
- 3°. Que la combustion de ces deux gaz, qui est insensible pour une courte durée, devient très appréciable lorsque l'action se continue pendant longtemps. Il n'est donc pas invraisemblable que, si les expériences étaient prolongées beaucoup plus longtemps, on constaterait encore de l'oxydation aux basses températures où maintenant, en 16 jours, aucune formation d'acide carbonique n'a pu être décelée.
- 4°. Que l'oxydation ou la combustion, donnant naissance à de l'acide carbonique, exige un temps d'autant plus long que la température est plus basse.
- 5°. Qu'il existe une différence entre les températures auxquelles la pierre ponce et la terre de pipe commencent à exercer de l'influence sur l'oxydation de l'oxyde de carbone, la ponce devenant active avant la terre de pipe lorsque la chaleur s'élève.
- 6°. Que, relativement au gaz d'éclairage, on observe un rapport inverse, la terre de pipe manifestant déjà de l'action à une température où la pierre ponce, laissée pendant le même temps en contact avec les gaz, ne donne encore lieu à aucune oxydation.
- 7°. Que l'acide carbonique formé n'apparaît pas toujours immédiatement à l'état de gaz libre, mais qu'il peut rester en entier dans les pores de la substance solide, lorsque les gaz sont en quantité restreinte.
- 8°. Que la terre de pipe retient beaucoup plus facilement que la pierre ponce l'acide carbonique formé, et qu'elle ne l'abandonne qu'à une température plus élevée.

## SUR L'ALCOOL HEXYLIQUE PRIMAIRE (NORMAL)

CONTENU DANS L'ESSENCE d'Heracleum giganteum,

PAR

#### A. P. N. FRANCHIMONT et Th. ZINCKE.

Des cinq alcools primaires de la formule empyrique C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O, dont l'existence et la constitution sont indiquées par la théorie chimique actuelle, on n'en connaît jusqu'ici que quelques-uns, et, même pour ceux-ci, il n'est pas décidé s'ils sont identiques entre eux, ni quelle constitution doit leur être attribuée. Toute-fois, l'analogie qu'ils présentent avec des homologues inférieurs ou supérieurs donne déjà quelques présomptions à cet égard.

M. Faget 1) est le premier qui ait découvert un alcool de cette formule, lequel fut appelé alcool capronique ou caproilique. Il l'obtint par la distillation fractionnée de l'huile empyreumatique des eaux-de-vie de marc de raisin. La partie la plus pure qu'il put obtenir distillait entre 148° et 154°; elle formait un liquide incolore, d'une odeur aromatique, qui réfractait fortement la lumière, était insoluble dans l'eau, et avait une densité de 0,833 à 0° et de 0,754 à 100°. Chauffé avec la potasse, cet alcool donna de l'acide capronique, en dégageant de l'hydrogène; ce même acide fut aussi préparé avec la fraction distillée entre 154° et 166°, en l'oxydant au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique. M. Faget n'ayant donné aucun détail sur les propiétés de cet acide capronique, dont il a seulement

<sup>1)</sup> Faget, Compt. rend. . XXXVII, p. 730 (1853); Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, p. 325.

analysé le sel argentique, il est impossible de dire auquel des acides caproniques connus on doit le rapporter; tout ce qu'on peut conclure de cette communication, c'est que l'auteur a eu en main un alcool primaire. Toutefois, comme les alcools butylique et amylique engendrés par la fermentation ne sont pas les alcools normaux, il est assez probable que l'alcool hexylique de M. Faget n'était pas non plus l'alcool normal, mais un alcool isohexylique.

Au sujet d'un alcool hexylique prenant naissance dans la fermentation, la littérature chimique nous fournit encore une couple d'autres courtes indications. C'est ainsi que M. Wurtz 1), en soumettant à la distillation fractionnée six kilogrammes d'alcool amylique, en a retiré, entre 140° et 160°, trente grammes d'un liquide qu'il a regardé comme de l'alcool hexylique, mais sans en faire connaître les propriétés. De son côté, M. Béchamp 2) nous apprend qu'il a fait fermenter de l'alcool au moyen de la craie de Sens (où il a découvert des microzymas) et d'un peu de syntonine ou de viande lavée, et que dans cette réaction il s'est formé un alcool capronique, qui, oxydé par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, a donné un acide capronique; du reste, il n'entre dans aucun détail sur cet acide.

En 1862, Pelouze et Cahours 3) préparèrent un alcool hexylique à l'aide de l'hexane du pétrole. Ils transformèrent d'abord cet hydrocarbure en iodure d'hexyle, qui, d'après leur description, est un liquide devenant brun à l'air, bouillant vers 172°—175° et ayant une densité de 1,431 à 19°. De cet iodure, chauffé avec l'acétate d'argent ou de potassium, ils passèrent à l'acétate d'hexyle, dont ils fixent le point d'ébullition à 145°. En distillant cet éther avec de la potasse, ils obtinrent l'alcool, qui, d'après eux, a une odeur analogue à celle de l'alcool amylique, bout à 150°—152° et possède une densité de 0,820 à 17°. Comme ils ne paraissent pas avoir oxydé cet alcool, il y aurait peu de

<sup>1)</sup> Wurtz, Compt. rend., LVII, p. 392.

<sup>2)</sup> Béchamp, Compt. rend., LVII, p. 560.

Pelouze et Cahours, Compt. rend., LIV, p. 1241.

chose à déduire de ces données relativement à sa constitution, si le même produit n'avait été préparé et étudié récemment par M. Schorlemmer 1).

Ce chimiste, en faisant agir le chlore gazeux sur la vapeur de l'hexane du pétrole, a obtenu un mélange de chlorures hexyliques primaire et secondaire, qui bouillait à 125°-126°. Ce liquide fut chauffé pendant 2 à 3 heures à 190°—200°, dans des tubes scellés à la lampe, avec la quantité calculée d'acétate de potassium et un volume égal d'acide acétique cristallisable. Le mélange d'acétates, qui en provint, distillait entre 158° et 170°, et fournit, après décomposition par une dissolution alcoolique de potasse, un mélange d'alcools, qui fut séché d'abord sur la potasse fondue et ensuite sur la baryte caustique. Par la distillation fractionnée on put le séparer en deux portions, dont l'une bouillait à 140°—141°, l'autre à 150°—155°; mais l'oxydation de ces liquides montra que ni l'un ni l'autre ne constituaient un produit pur. M. Schorlemmer prépara donc de nouveau, à l'aide de chacune des deux portions, d'abord l'iodure, puis l'acétate et enfin l'alcool. La première donna un iodure bouillant à 164°-169°; l'acétate, qui ne se forma qu'en petite quantité, bouillait à 155°-159°; l'alcool fut perdu. Avec la seconde portion on obtint un iodure dont le point d'ébullition se trouvait à 170°—171°; celui-ci fournit beaucoup d'acétate (5/6), lequel bouillait à 160°—164°; l'alcool enfin distillait entre 149° et 152°. Ce dernier, toutesois, n'était pas encore tout à sait pur, car en l'oxydant par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, on vit se former, outre l'acide capronique, du méthylbutylacétone, dû à la présence d'alcool secondaire dans le liquide soumis à l'oxydation. L'acide capronique obtenu possédait, d'après M. Schorlemmer, une odeur de sueur acide, et bouillait vers 203°—205°. Plusieurs de ses sels furent préparés: le sel d'argent, dissous dans l'eau bouillante, cristallisait en petites aiguilles; le sel de calcium donnait des lamelles brillantes lorsqu'il se séparait par

<sup>1)</sup> Schorlemmer, Ann. d Chem. u. Pharm., CLXI, p. 263 et suiv.

ARCHIVES NÉERLANDAISES, T. VII.

16

refroidissement d'une dissolution saturée à la température de l'ébullition, et des aiguilles ramifiées quand la dissolution était abandonnée à l'évaporation lente et spontanée; le sel de baryum était surtout caractéristique, vu qu'il ne donnait pas de cristaux, mais se desséchait en une masse amorphe, gommeuse.

Le même chimiste décrit encore un alcool hexylique qu'il a obtenu en partant de la mannite. On sait que la mannite, chauffée avec l'acide iodhydrique concentré, fournit de l'iodure hexylique secondaire. En faisant agir sur ce produit, à la température ordinaire, le zinc et l'acide chlorhydrique, M. Schorlemmer en retira un hexane, auquel il appliqua le même traitement qu'il avait fait subir à l'hexane du pétrole. Le mélange des deux chlorures bouillait à 126°—128,°5, et les alcools se laissèrent séparer, par la distillation fractionnée, en alcool secondaire (la plus grande partie) bouillant à 140°-141°, et en une petite quantité (moins d'un tiers) d'un liquide qui bouillait ven 150°—153°. Ce dernier, soumis à l'oxydation, donna aussi, outre l'acide capronique, du méthylbutylacétone, preuve qu'il n'était pas encore pur. Au dire de l'auteur, cet acide capronique avait la même odeur que l'acide obtenu précédemment; il bouillait vers 201°—204°, et fournissait aussi un sel de calcium ayant les mêmes propriétés que ci-dessus. Mais le sel de baryum cristallisait facilement en tables ou en larges aiguilles.

M. Rossi ) a également réalisé un alcool hexylique, en prenant pour point de départ un alcool amylique inactif, qui bouillait à 131°. Il prépara d'abord le chlorure, passa ensuite au cyanure, et transforma ce dernier, au moyen d'une solution alcoolique de potasse, en capronate de potassium. L'acide capronique, isolé de sa base, bouillait, sous une pression de 746 mm., à la température de 195°, quand la colonne de mercure du thermomètre était entièrement plongée dans la vapeur du liquide bouillant. Par la distillation sèche d'un capronate et d'un formiate, M. Rossi se procura de l'aldéhyde hexylique; celle-ci,

<sup>1)</sup> Rossi, Ann. d. Chem. u. Pharm., CXXXIII, p. 176.

dissoute dans l'acide acétique concentré, puis traitée par l'amalgame de sodium, donna l'alcool, qui, après avoir été purifié convenablement à l'aide du monosulfite de sodium et d'une dissolution de potasse, présentait un point d'ébullition de 150°. L'auteur regarde cet alcool comme identique tant avec celui de M. Faget qu'avec celui de MM. Pelouze et Cahours.

Enfin, il a encore été fait mention d'un alcool hexylique par M. Buff 1). Ce savant, partant de l'hydrure d'hexyle bichloré, l'a transformé, à l'aide du sodium, en un hydrocarbure, auquel il donne le nom d'hexylène ou d'alphahexylène. Chauffé pendant quelque temps à 160° avec de l'acide chlorhydrique, dans des tubes scellés à la lampe, ce carbure a donné un chlorure d'hexyle, qui bouillait vers 125°—128°, et avait, à 23°, une densité de 0,8921. D'après M. Rossi, ce chlorure serait identique à celui que MM. Pelouze et Cahours avaient tiré de l'hexane du pétrole, et qui présentait un point d'ébulliton de 125°-128°, et une densité de 0,892 à 16°. En chauffant ce chlorure pendant 12 heures à 160°, avec de l'acétate de plomb, dans des tubes scellés, il l'a transformé en un acétate d'hexyle, qu'il déclare identique à celui de Pelouze et Cahours: son point d'ébullition se trouvait vers 140°—145° et sa densité s'élevait à 0,8525 à 0°; pas une trace d'hexylène ne s'était formée. L'acétate, chauffé avec une solution de potasse caustique, a fourni l'alcool hexylique, qui, après avoir été distillé sur la baryte, possédait un point d'ébullition de 151° -156° et une densité de 0,813 à 0°. Par l'oxydation de l'alcool, à l'aide du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, M. Rossi a obtenu un acide huileux, qui avait l'odeur de la sueur; son sel barytique montrait une réaction alcaline, avait à l'état humide une odeur de sueur, et possédait du reste les propriétés du capronate de baryum; l'auteur ne dit pas qu'elles étaient ces propriétés.

En 1869, l'un de nous (le Dr. Zincke) avait étudié l'huile essentielle des fruits de l'Heracleum spondylium et y avait trouvé de

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm, CXLVIIII, p. 341 et suiv.

l'acétate d'octyle; en même temps il avait constaté que l'essence d'autres espèces d'Heracleum, outre cet éther, en renfermait encore un autre, qu'il présuma provenir d'un alcool hexylique, mais sur lequel il ne put se livrer à aucune recherche spéciale, faute de matière. M. Hugo Müller ayant eu la bonté de faire recueillir des fruits d'Heracleum giganteum, et de les faire distiller à Londres, la quantité assez considérable d'huile essentielle ainsi obtenue (plus de 200 grammes) fut mise à notre disposition et nous permit d'entreprendre les expériences dont nous allons rendre compte.

L'huile fut soumise à des distillations fractionnées, opération qui permit aussi de la débarrasser de la plus grande partie de l'eau qu'elle contenait encore 1). Dans les premières distillations il restait toujours au fond de la cornue une petite quantité d'une matière visqueuse brune, ce qui n'eut plus lieu dans les distillations subséquentes. L'huile commença à bouillir vers 190°, et le produit de la distillation fut recueilli de cinq en cinq degrés; au-dessus de 220° il ne passa plus que très peu de chose. Après environ douze distillations il fut reconnu que les produits obtenus de 200°-205° et de 205°-210° étaient à peu près en quantité égale et qu'ils formaient la plus grande partie de l'huile. En fractionnant ces produits chacun séparément, on ne parvint pas à en retirer un composé à point d'ébullition constant: de 201° à 206° le thermomètre continuait toujours à monter lentement, sans rester stationnaire en aucun point. Il y avait donc lieu de croire que c'étaient des mélanges de substances différentes, dont les points d'ébullition étaient trop peu écartés entre eux pour qu'elles pussent être séparées par cette méthode. Une petite quantité de produit recueilli à 203°,5 donna à l'analyse élémentaire les résultats suivants:

0,2996 de matière fournirent: 0,7666 d'acide carbonique et 0,3134 d'eau, ou 0,2090#2 de carbone et 0,034\$2 d'hydrogène; ce qui correspond à une composition centésimale de 69,783 de carbone et 11,622 d'hydrogène.

<sup>1)</sup> Nous n'avons pas essayé de sécher l'huile au moyen du chlorure de calcium ce qui aurait pu entraîner des pertes, M. Zincke ayant reconnu, en traitant l'huile d'Heracleum spondylium, qu'elle dissolvait le chlorure de calcium.

Des fractions recueillies encore à d'autres températures donnèrent à l'analyse élémentaire des nombres s'accordant avec ceux qui viennent d'être communiqués, et on était ainsi conduit à la formule empirique  $C_{10}H_{20}O_2$ , qui exigerait 69,767 % de carbone et 11,628 d'hydrogène. Ce résultat, combiné avec ce qu'ont appris les recherches antérieures, rendait très probable la présence d'éthers des acides gras; c'est donc de ce côté que nous avons dirigé la suite de nos recherches.

La partie qui distillait entre 201° et 206° fut mêlée avec le double de son volume d'alcool ordinaire, puis, après qu'on y eut introduit quelques fragments d'hydrate de potasse, chauffé au bain-marie dans un petit matras qui communiquait avec un appareil réfrigérant renversé; on continua à chauffer pendant deux fois vingt-quatre heures, en ajoutant de temps en temps un petit fragment de potasse, de façon que le liquide restât toujours très alcalin. Au bout de cet intervalle, on distilla au bain-marie, de manière à chasser autant que possible l'esprit-de-vin; le résidu fut mêlė avec de l'eau et ensuite abandonné au repos; après quelque temps, les alcools formés se séparèrent de la dissolution saline aqueuse. Ces deux liquides ayant été isolés l'un de l'autre à l'aide d'un entonnoir à robinet, on soumit la dissolution aqueuse à une distillation partielle, en la faisant traverser par un courant de vapeur d'eau. Le produit de la distillation fut saturé de sel marin, ce qui donna encore lieu à la séparation d'une petite quantité des alcools, qu'on ajouta à la portion déjà recueillie. Les alcools furent alors desséchés sur de la potasse préalablement calcinée au rouge, puis soumis à la distillation fractionnée.

Après environ cinq distillations, le mélange était assez nettement séparé en deux parties, dont l'une bouillait entre 150° et 160°, et l'autre au-dessus de 185°; cette dernière présentait tous les autres caractères de l'alcool octylique décrit précèdemment par Mr. Zincke. 1) La première partie fut séchée au moyen de la baryte caustique; ensuite on la distilla encore une fois avec len-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., CLII, p. 1.

teur, en recueillant séparément le produit qui passait entre 153° et 156°. L'analyse élémentaire de ce produit fournit les chiffres suivants:

0,1790 de matière donnèrent: 0,4599 d'acide carbonique et 0,2230 d'eau, ou 0,12542# de carbone et 0,024# d'hydrogène; par conséquent, en centièmes, 70,07 de carbone et 13,80 d'hydrogène, tandis que le calcul exige, pour l'alcool hexylique, 70,588 de carbone et 13,725 d'hydrogène.

L'alcool hexylique obtenu formait un liquide incolore, oléagineux, qui ne se mêlait pas avec l'eau et ne s'y dissolvait que très peu. L'odeur était pénétrante, aromatique, agréable, et rappelait plus ou moins celle de l'alcool octylique. La densité, à 23°, s'élevait à 0,819. Le point d'ébullition, déterminé d'après la méthode de Kopp, était placé (en tenant compte de la correction, qui avait une valeur de 2°,59) à 156°,59, sous une pression baromètrique, réduite à 0°, de 725,458 mm.; en faisant usage d'un petit thermomètre très sensible, dont la colonne mercurielle plongeait tout entière dans la vapeur du liquide bouillant (ce qui affranchissait de toute correction), on trouva pour le point d'ébullition 157°—158°, sous une pression à peu près la même.

Après que les autres parties de l'huile essentielle eurent été traitées de la même manière, l'alcool hexylique obtenu fut mis en contact avec la quantité nécessaire de phosphore rouge et d'iode, la température étant maintenue basse. Lorsque le premier effet fut épuisé, on acheva la réaction en chauffant le mélange pendant quelque temps au bain-marie, après avoir relié le matras à un appareil réfrigérant renversé; ensuite on distilla à la flamme nue. Le produit de cette distillation, qui était coloré en brun par de l'iode libre, fut agité jusqu'à décoloration avec une solution faible de soude caustique, lavé ensuite avec de l'eau, séché sur du chlorure de calcium, et enfin soumis à la distillation fractionnée. La plus grande partie passa entre 175° et 177°; au moyen d'un fragment d'hydrate de potasse et d'un fragment de chlorure de calcium, cette partie fut décolorée et séchée complétement. Une nouvelle distillation eut alors lieu, d'après la méthode de Kopp,

pour déterminer le point d'ébullition; celui-ci, sous une pression barométrique réduite à 0° de 751,6 mm., se trouvait à 179,465 (la correction s'élevait à 3°,465).

Une analyse élémentaire, exécutée au moyen du chromate de plomb, conduisit aux nombres suivants:

0,2301 de matière donnèrent: 0,2848 d'acide carbonique et 0,1277 d'eau, ou 0,0776#2 de carbone et 0,0141\$ d'hydrogène; en centièmes, 33,756 de carbone et 6,166 d'hydrogène.

Le dosage de l'iode fournit le résultat suivant:

0,2706 de matière donnèrent: 0,2889 d'iodure d'argent et 0,0067 d'argent, d'où, proportion centésimale d'iode: 59,752.

Le calcul exige pour l'iodure d'hexyle: 33,95 % de carbone, 6,13 d'hydrogène et 59,9 d'iode.

L'iodure d'hexyle est un liquide incolore, devenant rouge à la lumière, et qui possède une faible odeur de poireau (comme la plupart des iodures alcooliques). Il est insoluble dans l'eau, mais se laisse mêler avec l'alcool, l'éther, etc. Sa densité, à la température de 170,5, s'élevait à 1,4115.

Cet iodure d'hexyle fut mêlé avec une quantité d'acétate de potassium un peu plus grande que celle indiquée par le calcul, et avec deux à trois fois son volume d'esprit-de-vin; puis le tout fut chauffé pendant deux fois vingt-quatre heures au bain-marie, dans un matras de Wurtz dont le col avait été fermé à la lampe. Au bout de ce temps, on ajouta un peu d'eau au contenu du matras, et par la distillation au bain-marie on enleva autant que possible l'esprit-de-vin; ensuite on ajouta de l'eau en plus grande quantité et on distilla jusqu'à siccité, sur la flamme nue. A la partie supérieure du produit de la distillation nageait l'éther hexylacétique, qui, après avoir été enlevé et séché rapidement, sur une petite quantité de chlorure de calcium, fut soumis à la distillation fractionnée.

L'acétate d'hexyle est un liquide incolore, oléagineux, ayant une agréable odeur de fruits. Son poids spécifique est de 0,889 à 17°,5. Le point d'ébullition, déterminé d'après Kopp (correction = 3°,7), se thousait à 168°,7, sous une pression barométrique

réduite a 0° de 760 mm.; avec la colonne mercurielle du thermomètre entièrement entourée de la vapeur du liquide bouillant, il s'élevait à 169°—170°.

Voici les résultats de l'analyse élémentaire:

0,2685 de matière donnèrent: 0,6532 d'acide carbonique et 0,2704 d'eau, ou 0,178145 de carbone et 0,03004 d'hydrogène; en centièmes: 66,348 de carbone et 11,189 d'hydrogène, tandis que le calcul demande 66,6 de carbone et 11,1 d'hydrogène.

L'acétate fut saponifié de la manière connue par une dissolution alcoolique de potasse, et l'alcool hexylique ainsi reproduit fut soumis à l'oxydation. A cet effet, on le mêla avec une quantité déterminée de bichromate de potassium et de l'acide sulfurique étendu; il se manifesta de suite une réaction très vive, le mélange s'échauffa et on put observer distinctement une odeur piquante (d'aldéhyde). Après que cette première action eut cessé, le vaisseau fut relié à un appareil réfrigérant renversé, et le mélange chauffé au bain-marie pendant environ quatre heures. Ensuite on y ajouta de l'eau et on distilla — en ayant soin de renouveler l'eau au fur et à mesure qu'elle passait dans le récipient — jusqu'à ce que le produit de la distillation n'eût plus la réaction acide. Le contenu du récipient fut rendu alcalin par le carbonate de sodium, puis secoué avec de l'éther, pour séparer un liquide oléagineux qui nageait à la surface. Cet éther, distillé avec précaution au bain-marie, laissa un résidu incolore, qui fut rapidement séché au moyen d'un peu de chlorure de calcium, et ensuite soumis à la distillation fractionnée. Le produit ainsi obtenu était un liquide oléagineux, neutre, incolore et presque inodore, marquant à 17°,5 une densité de 0,865. Sous une pression baromètrique réduite à 0° de 761,176 mm., il bouillait à 245°,58 (valeur déterminée et corrigée d'après Kopp, correction =  $8^{\circ},588$ ).

L'analyse élémentaire et, plus tard, la saponification par une dissolution alcoolique de potasse prouvèrent que ce liquide était le capronate d'hexyle.

Voici les nombres fournis par l'analyse élémentaire:

0,2095 de matière donnérent: 0,5537 d'acide carbonique et 0,2320 d'eau, ou 0,151009 de carbone et 0,0257 d'hydrogène; en centièmes: 72,080 de carbone et 12,304 d'hydrogène, tandis que le calcul exige 72 % de carbone et 12 % d'hydrogène.

La dissolution de capronate de sodium ayant été évaporée à siccité, le sel fut redissous dans une petite quantité d'eau, puis décomposé par un excès d'acide sulfurique. Après que l'acide oléagineux surnageant eut été enlevé, le liquide fut distillé de nouveau et le produit de la distillation traité de la même manière. Ensuite on sécha l'acide au moyen du chlorure de calcium et on lui fit subir la distillation fractionnée.

L'acide capronique ainsi obtenu était un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur faible et légèrement nauséabonde. A — 6° il ne se solidifiait pas encore. Sa densité était de 0,9315 à 170,5. Le point d'ébullition (déterminé et corrigé d'aprés Kopp, correction = 5°,98) était placé à 204°,98, sous une pression barométrique réduite à 0° de 761,176 mm. L'analyse élémentaire conduisit aux nombres suivants:

0,2160 de matière donnèrent: 0,4880 d'acide carbonique et 0,2028 d'eau, ou 0,13309 de carbone et 0,2253 d'hydrogène; en centièmes: 61,616 de carbone et 10,432 d'hydrogène, tandis que le calcul exige 52,068 % de carbone et 10,344 % d'hydrogène.

Pour caractériser encore plus sûrement l'acide capronique obtenu, nous avons préparé quelques-unes de ses combinaisons, entre autres le capronate d'éthyle. Pour cela, l'acide fut mélangé avec un volume égal d'alcool absolu et un demi-volume d'acide sulfurique concentré, puis chauffé pendant quelque temps au bainmarie, en mettant à la suite un appareil réfrigérant renversé. On ajouta alors de l'eau, on enleva l'éther formé et, après l'avoir lavé encore une couple de fois avec de l'eau, on le sécha rapidement au moyen du chlorure de calcium. Par la distillation fractionnée nous obtînmes un produit qui avait à 27°,5 une densité de 0,8765, et qui bouillait à une température de 1640,87 — 165°,91 (la correction était de 3°,87-3°,91); lorsque la colonne

de mercure du thermomètre était plongée entièrement dans la vapeur du liquide bouillant, le point d'ébullition montait à 166°,5—167°,5. L'analyse élémentaire présenta les résultats suivants:

0,2562 de matière donnèrent: 0,6263 d'acide carbonique et 0,2581 d'eau, ou 0,170809 de carbone et 0,0286# d'hydrogène; en centièmes: 66,670 de carbone et 11,193 d'hydrogène, tandis que le calcul exige 66,6%% de carbone et 11,1% d'hydrogène.

Nous avons préparé aussi les capronates de baryum, d'argent et de calcium.

Le capronate de baryum donne, lorsque sa dissolution aqueuse est évaporée au bain-marie, des écailles brillantes, qui se dissolvent assez facilement dans l'eau. En présence de l'acide sulfurique, sous une cloche, ils se forment des lamelles larges et assez épaisses, d'un éclat gras; celles-ci contiennent une molécule d'eau, qu'elles laissent échapper, en devenant d'un blanc mat, lorsqu'on les dessèche à une température d'environ 180°.

1,0063 gr. du sel cristallisé sur l'acide sulfurique et séché à l'air perdirent 0,0527 gr. en poids par la dessication à environ 180°.

0,4823 gr. du sel séché donnèrent 0,3057 de sulfate de baryum; la proportion centésimale de baryum s'élevait donc à 37,268, tandis que le calcul exige, pour le capronate barytique anhydre, 37,329 %.

Le sel avait été préparé en ajoutant à l'acide libre de l'eau de baryte jusqu'à réaction alcaline, faisant passer ensuite dans le liquide un courant d'acide carbonique et filtrant à la température de l'ébullition.

Le capronate de calcium, obtenu par le même procédé, était difficilement soluble et se déposait, — soit que l'évaporation se fit au bain-marie ou sur de l'acide sulfurique, — en lamelles indistinctes et, de préférence, en croûtes.

Le capronate d'argent sut préparé en précipitant par le nitrate d'argent une dissolution du sel barytique. On obtient ainsi une poudre blanche, qui se dissout très difficilement dans l'eau, même à la température de l'ébullition; par le refroidissement de la dissolution bouillante, le sel se sépare en flocons; par l'évapo-

ration, en croûtes. 0,2158 du sel séché sur l'acide sulfurique laissèrent, après la combustion, 0,1050 d'argent; il ne renfermait, donc pas d'eau, car le calcul exige pour le sel anhydre 48,43 % d'argent, tandis que nous avons trouvé 48,65 %.

De ce que l'oxydation de notre alcool hexylique a donné de l'acide capronique, dont la molécule renserme autant d'atomes de carbone que celle de l'alcool hexylique, on peut conclure que l'hydroxyle est placé à l'une des extrémités de la chaîne des atomes de carbone, et que par conséquent notre alcool est un alcool primaire. On sait, en effet, que les alcools primaires seuls peuvent donner naissance, par oxydation, à des acides qui conservent le même nombre d'atomes de carbone. Mais la théorie chimique actuelle indique l'existence de cinq alcools hexyliques primaires, de sorte qu'il y a à se demander quelle est la constitution spéciale de celui que nous avons obtenu. C'est un fait connu que les alcools normaux et leurs dérivés ont des points d'ébullition plus élevés que ceux de leurs isomères. Or si l'on compare sous ce rapport notre alcool et ses dérivés avec les alcools hexyliques primaires déjà connus et leurs dérivés, dont nous avons donné un aperçu au commencement de ce mémoire, on constate que tous les points d'ébullition trouvés par nous sont plus élevés que ceux des produits correspondants antérieurs. D'après cela, il est probable que notre alcool constitue un corps différent et que c'est l'alcool normal. La circonstance que son point d'ébullition se trouve à 19-20° plus haut que celui de l'alcool amylique normal préparé synthétiquement par M. Lieben, confirme cette manière de voir. Elle trouve d'ailleurs un appui encore plus solide dans le fait que l'acide capronique obtenu par nous ressemble tout à fait, par ses propriétés physiques, à l'acide capronique normal que M. Lieben a préparé par voie de synthèse 1). Il le décrit, en effet, comme un liquide parfaitement

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., CLIX, p. 75.

limpide, non miscible avec l'eau, fortement acide au goût, et dont l'odeur est plus faible et moins désagréable que celle de l'acide capronique ordinaire. Pour son point d'ébullition, sous une pression barométrique réduite à 0° de 738,5 mm., il a trouvé 204,5—205° (correction = 5°,8); pour la densité, à 0°: 0,9449, à 20°: 0,9294.

Mais, si probable que soit l'idée que notre alcool est l'alcool normal, on ne pourra se prononcer catégoriquement à cet égard que lorsque M. Lieben aura publié des détails plus circonstanciés sur les propriétés des sels et des éthers de son acide capronique, et qu'on aura pu les comparer avec celles dont nous avons constaté l'existence. On obtiendrait aussi un éclaircissement décisif au sujet de la constitution de notre alcool, en le transformant en iodure ou en chlorure et en passant de celui-ci à l'hydrocarbure, qu'on comparerait alors au dipropyle normal; faute de matière, nous n'avons pas encore pu exécuter cette expérience.

Avant de finir, nous dirons encore un mot sur l'état où cet alcool hexylique se présente dans la nature.

L'huile essentielle des fruits de l'Heracleum giganteum se compose pour les trois quarts environ de butyrate d'hexýle et pour un quart environ d'acètate d'octyle.

Par la saponification de l'huile au moyen d'une dissolution alcoolique de potasse nous avons obtenu les acides de ces deux
combinaisons à l'état de sels potassiques. Ces sels furent décomposés par l'acide sulfurique étendu, après quoi les acides mis en
liberté furent distillés à l'aide d'un courant de vapeur d'eau. Le
produit de la distillation fut en partie neutralisé par le carbonate
de soude, l'autre partie fut ajoutée, puis on distilla de nouveau.
En répétant cette opération quelques fois, nous finîmes par avoir
séparément l'acide acétique et l'acide butyrique, tous les deux à
l'état de pureté.

Le sel sodique du premier de ces acides, après cristallisation, fut précipité par le nitrate d'argent; le précipité, après qu'on l'eut fait cristalliser en le redissolvant dans l'eau bouillante, fut séché sur l'acide sulfurique, puis calciné. 0,2128 du sel laissèrent ainsi

0,1372 d'argent, ce qui correspond à 64,47 pour cent, tandis que le calcul indique 64,67. L'analyse élémentaire du sel donna également les nombres que la formule exige.

L'acide butyrique obtenu était un liquide oléagineux, qui distillait entre 158° et 162° (sans correction). Ce point d'ébullition indiquait déjà l'acide butyrique normal; la préparation du sel de calcium vint confirmer cette présomption, car il présentait la propriété si caractéristique du sel calcique de l'acide butyrique normal, d'être moins soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau foide. Le sel d'argent, obtenu en précipitant le sel de sodium par le nitrate d'argent, purifié par la dissolution dans l'eau bouillante et la cristallisation, puis séché sur l'acide sulfurique, fournit les résultats suivants:

0,1290 de sel laissèrent après calcination 0,0715 d'argent, c'est-à-dire 55,42 %. A l'analyse élémentaire, 0,2260 de sel donnèrent 0,2036 d'acide carbonique et 0,0748 d'eau, ou 0,05552% de carbone et 0,00831 d'hydrogène, en laissant dans la nacelle de platine 0,1250 d'argent; en centièmes, cela revient à: 24,569 de carbone, 3,686 d'hydrogène et 55,309 d'argent, tandis que le calcul exige 24,615 de carbone, 3,589 d'hydrogène ét 55,384 d'argent.

Au moyen de l'alcool octylique nous avons préparé un acide nonylique, sur lequel nous reviendrons bientôt, de même que sur l'acide heptylique obtenu au moyen de l'alcool hexylique décrit.

# LA PROJECTION DES PHÉNOMÈNES VISUELS SUIVANT LES LIGNES DE DIRECTION,

PAR

#### F. C. DONDERS.

Dans mon Mémoire sur La vision binoculaire et la perception de la troisième dimension 1) j'ai pris la défense contre M. Ewald Hering, sous certaines réserves, de la théorie de la projection suivant les lignes de direction.

A cette occasion, j'avais émis la conjecture que M. Hering a été conduit à combattre cette théorie parce que le pouvoir de juger de la distance du point de mire, d'après la convergence des lignes visuelles, lui ferait défaut.

M. Hering <sup>2</sup>) a protesté contre cette supposition. Il affirme très catégoriquement "posséder, au même degré que tout autre, la faculté de juger des distances d'après la convergence". A l'appui de cette assertion il cite un passage de la seconde partie de ses Beiträge <sup>3</sup>), qui toutefois prouve seulement que, dans le cas d'expériences stéréoscopiques avec images mobiles, le changement de convergence influe sur son appréciation de la distance. Quant à un jugement fondé sur la convergence absolue, il n'en est pas question dans les écrits de M. Hering, ni ici, ni ailleurs.

¹) Archief voor natuur- en geneeskunde, t. II, 1865. — Arch. Néerl., t. I., p. 377.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Archiv f. Ophthalmologie, publiée par Arlt, Donders et von Graefe, t. XVI, 1<sup>re</sup> part., p. 1; 1869.

<sup>\*)</sup> p. 140.

Du reste, M. Helmholtz 1) a lu dans ces écrits la même chose que moi. "Chez M. Hering, dit-il, le jugement de la distance d'après la convergence des lignes visuelles paraît être extrêmement imparfait, puisque, en s'appuyant sur ses propres observations, il est disposé à le nier complétement."

Là est le nœud de la question. Celui qui, tout en appréciant exactement les autres mouvements de l'œil, ne reçoit, — chose assez singulière! aucun avis de l'innervation de sa convergence, devra se contenter de placer la direction visuelle sur la bissectrice de l'angle de convergence, sans déterminer la distance, et il verra ensuite découler de là toute la théorie de M. Hering.

La théorie de la projection, que je défends, ne nie pas la théorie de M. Hering. Elle va seulement un pas plus loin. Elle diffère aussi très notablement de celle contre laquelle M. Hering a dirigé de préférence ses attaques. En effet, je suis partisan décidé de la doctrine des points correspondants, que M. Hering regarde comme inconciliable avec la théorie de la projection. Dans mes études sur les mouvements de l'œil 2), j'ai déjà présenté la théorie de la projection au point de vue de cette relation. On avait élevé des doutes sur le droit qu'on a de conclure, de la direction des images persistantes, à celle des méridiens. Ces doutes reposaient évidemment sur une notion confuse des fondements de la projection. Je montrai qu'il fallait, avant tout, distinguer entre la projection du champ visuel, pris dans son ensemble, et celle des points particuliers, considérés dans leurs rapports mutuels. La première, qui est représentée par la vision directe, je la fis dépendre de l'impulsion motrice consciente; la seconde, de la situation relative des points rétiniens frappés. Dans mon aperçu des anomalies de la réfraction 3), cette distinction a été rigoureusement prise en considération pour l'étude des modifications de la projection dans

<sup>1)</sup> Handbuch der physiologischen Optik, p. 657.

<sup>1)</sup> Holländische Beiträge zu den anatomischen und physiologischen Wissenschaften, 1847.

Poggendorf's Annalen, 1865, et Archiv für die Holländische Beiträge zur Natur und Heilkunde, t. III, p. 356 et suiv.

les états anormaux. A ce point de vue, il ne me paraît pas difficile de réconcilier les points correspondants avec la projection suivant les lignes visuelles. C'est ce que je vais essayer de faire ici. Dans cet exposé, les principaux faits et phénomènes qu'on a opposés à la théorie de la projection trouveront leur place na turelle, et seront ou bien mis d'accord avec cette théorie, ou bien expliqués comme illusions optiques dues à des conditions anormales de vision.

Commençons par la vision directe.

1. Un objet rapproché, regardé des deux yeux, est vu à la place où il se trouve réellement: nous avons une idée exacte de sa situation par rapport à nous-mêmes, c'est-à-dire, par rapport à la place occupée par notre corps.

A chaque instant nous avons l'occasion de nous convaincre de la vérité de cette proposition. Sans réflexion, nous étendons la main vers un objet placé à notre portée. et nous l'atteignons à coup sûr. Même du bout du doigt, nous savons toucher un point désigné. De plus, il n'est pas nécessaire de suivre de l'œil le mouvement de la main: du moment que l'objet a été vu, nous pouvons fermer les yeux, sans crainte de le manquer.

Même au-delà de la portée de nos mains, nous jugeofis avec tant de justesse de la direction et de la distance, et mesurons si bien l'impulsion au mouvement, que d'une pierre lancée de la main nous allons frapper le but, et que, dans le saut, notre pied retombe à l'endroit marqué d'avance.

L'effet d'une impulsion volontaire est exactement déterminé et prévu.

2. Les lignes visuelles se croisent à l'endroit où le point fixé se trouve réellement.

Le point fixé forme son image, comme l'ophthalmoscope me l'a appris directement, dans chacune des fossettes centrales. La ligne qui va de la fossette centrale au point fixé est la ligne visuelle de l'œil correspondant, la ligne de direction du point vu directement.

3. Notre jugement place donc le point fixé au point de croisement des lignes visuelles.

Cela résulte de ce syllogisme: Nous voyons le point fixé à l'endroit où il est réellement; en cet endroit les lignes visuelles se croisent; nous voyons donc le point au point de croisement des lignes visuelles.

4. Notre jugement de la situation du point fixé repose sur la conscience de l'innervation motrice qui a amené les lignes visuelles à se croiser en ce point.

Cette innervation n'est pas seulement relative aux mouvements de l'œil, mais aussi à ceux de la tête et du corps en général. L'esprit a le sentiment exact de l'effet total de ces mouvements.

La précision avec laquelle nous savons reprendre, aussi souvent que nous le voulons, une position déterminée, est vraiment remarquable. On peut s'en assurer expérimentalement à l'aide d'un petit appareil très léger, qu'on tient fortement serré entre les dents engagées dans une empreinte pratiquée d'avance. L'appareil se compose d'une planchette mince mais rigide, qui porte deux pendules (de longs fils chargés d'un poids pendant dans l'eau) et une boussole. Les pendules, qui se meuvent devant des arcs gradués, indiquent, l'un l'inclinaison latérale sur le plan médian (rotation autour de l'axe sagittal), l'autre le mouvement dans le plan médian (rotation autour de l'axe transversal); la boussole sait connaître la rotation autour de l'axe vertical. Si l'on se place avec cet appareil vis-à-vis d'une paroi verticale, et qu'on cherche, la tête étant tenue verticalement, à diriger le plan médian perpendiculairement à la paroi, on trouve que, après chaque mouvement libre du corps, la même position peut être reprise avec une grande exactitude. A ma prière, M. le dr. E. Pflüger, de Berne, a bien voulu exécuter ici cinq séries d'expériences, de 10 à 28 chacune; la déviation, comptée à partir de la position normale, a été en moyenne de moins d'un degré, savoir:

- a. pour la rotation autour de l'axe vertical,
- b. pour l'inclinaison latérale sur le plan médian,
- c. pour la rotation dans le plan médian.

	I.	II.	III.	IV.	V.
a.	0,7	0,72	0,82	0,69	0,87
	1,3	0,47	0,94	0,85	0,66
c.	0,8	0,78	•	•	•

Les séries IV et V ont été exécutées les yeux fermés 1).

5. Je distinque, avec M. Hering, une innervation pour la direction de l'œil double (c. à. d. pour la direction commune des deux yeux) en haut, en bas, à gauche et à droite, puis une innervation pour l'adduction et pour l'abduction. Je réunis les quatre premières sous le nom d'innervation de direction, les deux dernières sous celui d'innervation de distance.

La théorie de M. Hering, sur les mouvements de l'œil double, a reçu des expériences de M. Adamük 2), faites dans mon laboratoire, une base solide. M. Adamük a montré que, au moins chez le chien et chez le chat, les deux yeux ont une innervation commune, qui part des tubercules antérieurs des corps quadrijumeaux. L'éminence droite régit les mouvements des deux yeux vers le côté gauche, et viceversa. En irritant des points différents de chaque éminence, on peut provoquer le mouvement dans une direction quelconque; mais toujours les deux yeux se meuvent simultanément et et conservant entre eux une relation déterminée. Par l'irritation de la partie postérieure, soit de l'éminence droite, soit de l'éminence gauche, on obtient une forte convergence, avec abaissement simultané des lignes visuelles et rétrécissement de la pupille.

6. Nous estimons avec une grande exactitude l'innervation de direction.

On en a la preuve lorsque, fermant les yeux, on étend le doigt vers un objet éloigné qu'on vient de regarder. En ouvrant les yeux, les images doubles du doigt se trouvent alors ordinairement aux deux côtés de l'objet, même lorsque celui-ci n'a été regardé auparavant que d'un seul œil. Ceux qui sont privés depuis longtemps de l'usage d'un de leurs yeux, ou du moins

<sup>1)</sup> L'appareil est destiné, en outre, à déterminer — dans l'état normal aussi bien que dans l'état anormal, et les yeux étant ouverts ou fermés — les oscillations que le corps exécute pendant qu'on se tient aussi immobile que possible. Peut-être cette méthode pourra-t-elle servir à faire reconnaître de bonne heure les maladies de la moelle épinière. J'espère être, plus tard, en mesure de communiquer des observations et des recherches sur ce sujet.

<sup>2)</sup> Archief voor natuur- en geneeskunde, t. V, p. 243.

F. C. DONDERS. LA PROJECTION DES PHÉNOMÈNES VISUELS, ETC. 259

de la vision binoculaire (cas de strabisme), portent le doigt entre l'objet et l'œil qui voit.

- 7. L'estimation de l'innervation de distance laisse également peu de chose à désirer pour les objets rapprochés.
  - a. D'après la convergence exigée, nous jugeons la distance.

C'est ce qui a lieu dans la vision ordinaire. Un point sur lequel le regard s'est arrêté, ne fût ce qu'un instant, peut ensuite être atteint du boit du doigt, les yeux étant fermés. Outre l'innervation consciente, il y a dans ce cas encore d'autres facteurs actifs; mais nous pouvons les exclure, sans que le résultat en souffre beaucoup.

La preuve la plus nette s'obtient par l'indication de la distance d'un point lumineux (une succession rapide de très petites étincelles d'induction) dans une chambre parfaitement obscure. Il faut, de plus, que la tête soit appuyée; car des déplacements latéraux exigent de la part des yeux, pour qu'ils continuent à fixer le même point, des mouvements d'autant plus considérables que ce point est plus rapproché; or il pourrait résulter de là quelque indice concernant la distance. Dans cette expérience, tous les facteurs, autres que la convergence et l'accommodation, sont exclus 1). Néanmoins, en opérant à la portée de la main, j'ai trouvé que l'erreur ne s'élevait en moyenne qu'à un centimètre 2).

b. Réciproquement, d'après le jugement sur la distance, nous réglons l'innervation motrice.

Lorsque j'ai vu un objet, ne fût-ce qu'indirectement, et qu'immédiatement après je ferme les yeux et les fais mouvoir de côté et d'autre, je suis en état, au moment où ils se rouvrent ou même auparavant, de les diriger de telle sorte que, tout d'abord,

<sup>&#</sup>x27;) Entre autres, l'indication provenant de l'inclinaison des méridiens (ce qu'on a appelé le mouvement de roue), indication dont la valeur n'a été convenablement appréciée, que tout récemment, par M. J. J. Müller (Kön. Sächs. 'Gesellsch. der Wiss., 6 Mai 1871).

<sup>2)</sup> Voir les tableaux communiqués dans les Verslagen van de Koninklijke Akad. v. Wetenschappen, 1871, t. VI.

l'objet se trouve fixé binoculairement: l'écart, du moins, est toujours très faible. L'innervation de distance et celle de direction répondent donc toutes deux à l'idée préconçue. Tout au plus, j'observe une petite oscillation de l'objet, ce qui a lieu aussi quand on cligne rapidement les yeux tout en continuant de fixer le même point, et doit être attribué en partie à un mouvement communique à l'œil par les paupières. M. Helmholtz a essayé d'atteindre binoculairement son doigt indicateur, qu'il avait élevé avant d'ouvrir les yeux; mais il n'y parvenait que lorsqu'il frottait ce doigt avec le pouce ou qu'il le mettait en contact avec un objet extérieur. Chez moi, même sans cette condition, l'idée de la situation acquiert ordinairement une vivacité suffisante. Mais l'expérience est tout aussi concluante lorsqu'on a d'abord vu le doigt, ou tel autre objet choisi, qu'ensuite on ferme les yeux et les tourne de divers côtés, puis qu'on les rouvre, en cherchant au même moment à viser l'objet primitivement regardé. De cette manière, on se convaincra aisément qu'il est possible de régler exactement l'innervation motrice d'après le jugement sur la direction et la distance.

Les deux catégories d'expériences nous apprennent donc, l'une et l'autre, qu'il existe une relation entre l'innervation volontaire et l'idée absolue de la place où les objets sont vus binoculairement. Lorsque l'innervation exigée est modifiée par des prismes, le jugement s'accommode bientôt à ces nouvelles conditions. Mais il ne s'ensuit pas que, dans la vision ordinaire, l'estimation des impulsions ne soit pas absolue. Il n'y a aucune contradiction entre une estimation absolue dans les conditions normales et une accommodation relativement rapide dans des conditions anormales. D'autres groupes musculaires nous apprennent la même chose. Un pianiste aveugle se retrouve, au bout de peu de minutes, sur un clavier dont les touches sont plus larges ou plus étroites que celles auxquelles il est habitué; qu'à un violoniste exercé, qui sur son instrument sait atteindre toutes les positions avec une précision assurée, on donne en main un alto, et à peine aura-t-il posé les doigts sur le manche et tiré quelques sons, qu'involontairement il accommodera ses mouvements aux dimensions plus grandes

du nouvel instrument. Le myope, armé de verres neutralisants, écrit sans le vouloir en caractères plus grands, — et de nouveau en caractères plus petits lorsqu'il dépose les lunettes. Dans tous ces cas, la facilité de l'accommodation tient sans doute à ce que, lorsque l'organe se fatigue, une impulsion plus forte est nécessaire pour atteindre le même but, et que, par cela seul, nous avons dû, pendant toute notre vie, travailler à l'accommodation et, par suite, l'apprendre.

8. L'estimation de la distance est influencée aussi par les propriétés des objets (ombre et lumière, grandeur, forme perspective, etc.). Dans la vision ordinaire, celles-ci correspondent à la distance réelle et agissent par conséquent dans le même sens que l'innervation de distance. Mais, artificiellement, elles peuvent être mises en désaccord avec elle, et, lorsque cela arrive, l'innervation seule ne peut pas régler le jugement.

Ce qui vient d'être dit ressort avec évidence de la contemplation d'un tableau, qui reproduit avec vérité la perspective exacte et la couleur des objets, ainsi que les effets d'ombre et de lumière. Mais pourquoi l'illusion est-elle plus parfaite lorsqu'on regarde d'un seul œil? C'est que, dit-on, dans la vision binoculaire, les images perspectives de l'œil droit et de l'œil gauche devraient différer; or le tableau donne la même pour tous les deux, ce qui doit nuire à l'illusion. Mais celle-ci sera-t-elle donc plus parfaite si l'on se sert d'un seul œil, qui bien certainement ne perçoit pas deux projections différentes? Pour cela il n'y a aucune raison, car nous ne tenons pas compte de ce que la vision ne s'opère que par un seul œil, et nous lui posons les mêmes exigences que lorsqu'elle les emploie tous les deux. Je crois, en effet, que la cause doit être cherchée ailleurs, et qu'elle consiste en ceci: en fermant un œil, on peut changer la convergence, et on la change réellement, d'après l'idée de la distance. Qu'on se place devant un tableau, qu'on regarde d'abord un point sur le premier plan, et qu'ensuite, après avoir couvert l'un des yeux au moyen d'un petit écran, on dirige le regard sur quelque objet situé censément à une plus grande distance; alors, en retirant l'écran, cet objet apparaîtra en images doubles

croisées, qui ne tardent pas à se rapprocher, mais — en laissant évanouir une partie de l'illusion. Un observateur, placé près de la personne qui regarde le tableau, constatera aussi que l'œil tenu derrière l'écran exécute un mouvement en dehors, au moment où l'œil libre se porte, d'un objet rapproché, sur un objet figuré directement au dessus du premier, mais dans un éloignement plus grand. — Ainsi, l'innervation de distance reste efficace dans la contemplation monoculaire d'un tableau, et si son exclusion, dans la vision binoculaire, fait tant de tort à l'illusion, c'est la meilleure preuve de l'influence qu'elle exerce sur la formation de nos jugements.

Tout concourt donc à établir ce résultat: dans la vision binoculaire et directe, un point est vu là où l'innervation motrice volontaire fait croiser les lignes visuelles.

Nous avons maintenant à parler, en second lieu, de la projection dans le cas de la vision indirecte. Il faut ici distinguer entre ce qui, vu binoculairement, donne lieu à une image simple, et ce qui apparaît sous l'aspect d'images doubles.

9. Dans la vision indirecte, binoculaire et simple, l'objet se voit au point de croisement des lignes de direction.

Le même syllogisme, que nous a présenté la vision directe, trouve encore son application ici. Nous voyons l'objet à la place où il se trouve réellement; au point occupé par l'objet se croisent les lignes de direction: donc nous le voyons au point de croisement des lignes de direction.

En général, ces prémisses et la conclusion qu'on en tire sont exactes. Elles le sont surtout pour les parties centrales du champ visuel, qui dans la vision jouent le rôle essentiel. Mais, il y a aussi des écarts. D'abord, contrairement à la première prémisse, nous ne voyons pas les divers points exactement dans la direction où ils se trouvent par rapport à notre corps. C'est ce qui est mis en évidence quand nous mesurons l'étendue du champ visuel. Tous les détails relatifs à ce point ont été réunis par M. Helmholtz dans le § 28 de son Traité classique.

La seconde prémisse n'est pas prouvée non plus d'une manière

absolue. En premier lieu, il est douteux qu'on puisse dire, en se bornant à un seul œil visant à l'infini, que chaque point vu indirectement se trouve sur la ligne visuelle; au moins, si l'on doit entendre par là que les lignes tirées, en cas d'accommodation parfaite, de chaque image rétinienne à l'objet correspondant, passent, pour la périphérie du champ visuel aussi bien que pour le centre, par un seul et même point nodal (commun). Il n'est donc pas prouvé, — loin de là, — que les deux lignes visuelles se croisent au point vu indirectement. En second lieu, l'astigmatisme normal empêche déjà, à lui seul, que les images rétiniennes soient une réduction exacte du champ visuel sphérique. Il y a donc des écarts, et il importe d'en étudier la cause. Mais ils sont assez petits pour ne pas infirmer, relativement aux parties utilisables du champ visuel, cette proposition générale: que tout ce qui est perçu par vision indirecte, binoculaire et simple, se voit au point de croisement des lignes de direction.

De même que pour la vision directe, la question se présente ici de savoir pourquoi les objets vus indirectement se voient au point de croisement.

M. Volkmann 1) a fait découler le jugement, relatif à la direction, de l'action musculaire qui est nécessaire pour porter le regard direct sur le point vu indirectement. L'impulsion exigée pour ce déplacement, et que l'expérience nous a appris à connaître, déterminerait la direction dans laquelle nous voyons le point situé en dehors des axes visuels. Cette opinion est partagée par M. Helmholtz 2). Il la trouve déjà indiquée chez Herbart et chez M. Lotze; elle a été développée ensuite, au point de vue physiologique, par MM. Meissner et Czermak, et, dans ses rapports avec les idées visuelles, plus spécialement par M. Wundt. Elle est en parfaite conformité avec la théorie de l'origine purement empirique de nos idées. Je ne reproduirai pas ici les considérations que j'ai fait valoir ailleurs contre cette théorie et son application exclu-

<sup>&#</sup>x27;) Wagner's Handwörterbuch. Art. Sehen, t. III, p. 340 et suiv.

<sup>2) 1.</sup> c., § 28; la partie historique se trouve aux pag. 593 et suiv.

sive 1). Il suffit d'en rappeler le résultat final, savoir: que la projection de ce qui est vu indirectement et l'impulsion motrice se sont développées, depuis les générations les plus reculées, en harmonie l'une avec l'autre, et cela par la même voie suivant laquelle elles continuent à se modifier réciproquement chez l'homme individuel, de sorte qu'il est tout aussi exclusif de déduire la projection de l'impulsion volontaire que de faire découler celle-ci de la première. A une pareille manière de voir, M. Helmholtz ne reprochera sans doute pas d'exclure l'étude des rapports d'origine qui rattachent nos idées aux phénomènes visuels.

10. Lorsqu'il existe des images doubles, mais qui, dans l'espril, se fusionnent en une image unique, l'objet est encore vu au point de croisement des lignes de direction.

Une personne non exercée, mais douée de bons yeux, étant placée dans l'obscurité, la tête appuyée, on lui fait fixer binoculairement un point lumineux consistant en une série de très petites étincelles d'induction; puis on fait jaillir à des distances variables et, de plus, à côté, en haut ou en bas, une étincelle, qui donne des images doubles bien distinctes. De ces images doubles notre observateur n'a rien remarqué: il a vu une étincelle. Mais il sait mettre le doigt aussi bien sur l'étincelle que sur le point lumineux. La situation du point lumineux, il la déduit de l'innervation des muscles oculaires; celle de chaque étincelle, par rapport au point lumineux, des images doubles fusionnées. L'erreur de l'indication ne devient un peu grande que lorsque l'étincelle est située très sur le côté, ou lorsque le point de mire se trouve à une grande distance, de sorte que les images doubles peuvent difficilement se fusionner; en moyenne, l'erreur ne s'élève qu'à 11. Le point lumineux et l'étincelle doivent être si faibles qu'on ne voie absolument pas autre chose dans l'enceinte obscure 2).

<sup>1)</sup> Voir: Onderzoekingen gedaan in het Phys. Labor. der Utrechtsche Hoogeschool, 3e Sér., t. I. p. 83; et encore: Archief voor natuur- en geneeskunde, t. VI p. 247; Verslagen en Mededeelingen der Kon. Akad. van Wetensch., 1871, t. VI Archiv. f. Ophthalmol., t. XVIII. En cet endroit j'ai aussi essayé d'explique pourquoi un point vu indirectement apparaît au point de croisement.

<sup>2)</sup> Voir les tableaux communiqués dans les Versl. en meded. der Kon. Akad. van Wetensch., t. VI.

## f. c. donders. la projection des phénomènes visuels, etc. 265

11. Lorsque les images doubles ne se combinent pas en une image unique, elles donnent l'impression de deux objets différents La direction où ceux-ci se voient, par rapport au point fixé, est déterminée, pour chacun d'eux séparément, par l'angle que forment, dans l'æil correspondant, la ligne de direction de l'image rétinienne et l'axe visuel. Quant à la distance, nous nous la figurons égale à celle du point fixé, lorsque l'expérience exclut toute autre source d'information. Mais dans la vision ordinaire, où la distance est ordinairement connue, notre juyement est souvent déterminé par cette connaissance.

Quand les images doubles sont prises pour deux objets situés à côté l'un de l'autre, il est certain qu'aucune des deux ne peut être vue à la place où se trouve l'objet. Il y a donc à se demander: où les voit-on? La direction est indiquée dans tous les cas,

Fig. 1.

 $D_k$ 

sans le moindre doute, par la ligne de direction de l'image rétinienne: en fixant P, l'image dédoublée de p se trouve dans l'œil gauche S à droite, dans l'œil droit D à gauche du point fixé; — en fixant p, tout devient inverse. Mais à quelle distance les images se placent-elles sur ces lignes de direction? Quand tout autre indice fait défaut (comme dans l'enceinte obscure), et que le regard reste parfaite-

ment fixe, elles sont vues exactement dans l'horoptère du point fixé. L'idée, qu'on a affaire à trois objets situés à côté l'un de l'autre, est si bien établie, que les images ne bougent pas quand on les fixe successivement. On est entièrement dominé par l'illusion que les deux images dédoublées se voient réellement à l'intersection des lignes de direction du point rétinien frappé et du point correspondant (non frappé). L'expérience réussit tout aussi bien lorsque les points lumineux ne se trouvent pas dans le plan médian et que le point fixé se voit à côté des deux images dédoublées.

Si la même expérience est exécutée dans les conditions ordinaires de la vision, en prenant au lieu d'étincelles de petits objets, la ligne de direction de chaque image rétinienne continue à déterminer, comme nous l'avons déjà dit, la direction de la vision. Mais la connaissance qu'on a de l'objet, et les déplacements parallactiques auxquels donne lieu le plus faible mouvement de la tête, influent sur l'estimation de la distance.

Lorsqu'on tient deux objets, par exemple deux crayons, dans le plan médian, le crayon sur lequel le regard est fixé se voit toujours entre les images doubles de l'autre. Mais si le crayon le plus rapproché est tenu en dehors du plan médian, sur la ligne allant d'un des yeux au crayon le plus éloigné, l'une des images doubles tombe toujours sur l'objet fixé, tandis que l'autre est placée respectivement à droite ou à gauche. Or, dans cette expérience, le rapprochement et l'écartement respectifs, qui s'opèrent entre les doubles images des objets fixés alternativement, donne lieu à une remarquable illusion visuelle. Qu'on regarde, d'abord d'un seul œil, alternativement une mire et un objet situé, à grande distance, dans la direction de cette mire. Alors, quand le regard se porte sur la mire, elle et l'objet paraissent se déplacer tous les deux du côté de l'œil ouvert, tandis qu'ils paraissent se mouvoir vers le côté opposé quand le regard se fixe sur l'objet. Voici l'explication de ce phénomène. Un point vu directement se montre à sa vraie place, au point de croisement, des lignes de direction, soit qu'on se serve d'un seul œil ou des deux yeux à la fois. Si l'on regarde d'un seul œil la mire, dont la distance est connue, l'œil fermé se dirige également sur elle: on voit la mire à sa place, mais l'objet est dévié. Si l'on regarde l'objet, l'œil fermé se dirige à son tour vers lui: l'objet est à sa place, mais la mire est déviée. A chaque alternation, les deux points se meuvent donc à la fois: l'un parce qu'il vient à sa place, l'autre parce qu'il la quitte. Il est maintenant facile de se rendre compte de ce qui arrive lorsque, dans cette expérience, les déux yeux sont tenus ouverts. La mire apparaît en images doubles lorsqu'on regarde l'objet, l'objet apparaît en images doubles lorsqu'on regarde la mire, et en les regardent alternativement, on voit les images doubles de l'un venir respectivement

de la droite et de la gauche en se rapprochant, tandis que celles de l'autre se dirigent vers la droite et vers la gauche en s'écartant. Ces déplacements en sens opposé peuvent se compenser dans notre perception, de sorte que la mire et l'objet restent alors tous les deux à leur place. Fait-on au contraire l'expérience en tenant un œil fermé, on ne voit chaque fois qu'une seule des images doubles, et son mouvement apparent, qui maintenant n'est pas compensé, produit la même impression qu'un mouvement réel.

Des expériences de ce genre ont été faites par M. Hering, qui s'est appuyé sur elles pour soutenir qu'on ne projette pas nécessairement les objets sur les lignes visuelles. En effet, pendant que l'œil fermé tourne seul à droite et à gauche, les objets sur lesquels l'autre œil reste immuablement fixé semblent se déplacer. Par conséquent: projection variable, malgré l'invariabilité de la ligne visuelle.

Le phénomène s'explique très simplement par ceci, que les objets fixés binoculairement se voient au point de croisement des lignes visuelles, de sorte que le jugement relatif à la situation doit se modifier lorsque, une des lignes visuelles conservant une direction fixe, celle de l'autre vient à changer. Soit, fig. 2, c p

Fig. 2.



la direction fixe de la ligne de regard de l'œil gauche S; cp, cp' et cp'' trois directions de la ligne de regard de l'œil droit D; pour ces trois directions, l'objet se verra alors respectivement en p, à droite du plan médian mm, en p', dans le plan médian même, et en p'', à gauche de ce plan. Or, pour le jugement, il importe peu que l'un des yeux soit couvert pendant l'expérience. Que l'on fixe un objet binoculairement, avec soin, et qu'alors on glisse

un écran devant l'un des deux yeux: l'objet ne bougera pas. Ou bien, qu'on tienne un écran dans le plan médian: tout restera à sa place, et on ne remarquera même pas que presque tous les objets ne sont plus vus que d'un seul œil. Dans l'expérience à laquelle se rapporte la fig. 2, l'œil droit peut donc rester fermé;

pourvu qu'il soit dirigé successivement sur p, p' et p'', le point situé dans la ligne visuelle de S passera, tout aussi bien, du côté droit, par le plan médian, au côté gauche. A la rigueur, quand il ne se trouve qu'un seul objet sur la ligne visuelle gauche, par exemple p, cet objet devrait aussi, vu l'absence d'images doubles, paraître se rapprocher de l'œil. Mais c'est ce qu'il ne fait pas, ou du moins ne fait qu'imparfaitement, parce que l'angle visuel, sous lequel on le voit, conserve sensiblement la même grandeur. Il faudrait donc, en même temps, se figurer l'objet devenant plus petit dans la même proportion où on le croirait plus rapproché; or, devant une exigence aussi déraisonnable, l'innervation de distance se déclare impuissante.

Lorsqu'on veut représenter la situation des images doubles sur un tracé graphique, on doit prolonger les lignes de direction jusqu'à la distance où se trouve le point d'intersection des lignes visuelles. Là seulement les lignes visuelles ont un point commundans l'espace, et, par suite, là seulement les points situés su les lignes de direction de l'un ou de l'autre œil, indifféremment, prennent, entre eux et par rapport au point de mire, la place qui représente la direction dans laquelle ils sont vus.

Le résultat général de notre étude, est donc: que nous voyons les objets, dans la vision directe, là où l'innervation motrice amène au croisement les axes visuels, et dans la vision indirecte, pour chaque œil, à une distance angulaire de l'axe visuel déterminée par la ligne de direction du point rétinien frappé.

En terminant je dois dire encore un mot de l'œil cyclopien de Hering.

M. Hering enseigne que nous voyons un point, par chacun des deux yeux, dans la direction où le verrait un œil cyclopien médian. M. Helmholtz va encore plus loin dans l'application de l'œil cyclopien: "J'ai trouvé", dit-il 1) "que la position apparente de l'horizon rétinien est, à l'égard des rotations axiales

<sup>1)</sup> l. c., p. 608-612.

des deux yeux, dans une dépendance analogue à celle qui pèse sur la direction apparente de la ligne visuelle". Si j'ai bien compris M. Helmholtz, je dois, en me fondant sur mes expériences (voir l'annexe), combattre son opinion. Un œil cyclopien, qui aurait subi la rotation axiale moyenne, verrait, sans doute, comme les deux yeux conjointement. Mais on ne peut pas dire qu'il verrait comme chaque œil séparément. Cela est impossible, rien que pour la raison que chaque œil voit une inclinaison différente. Il en est tout autrement ici que pour les lignes visuelles, au point d'intersection desquelles chaque œil séparément place le point visé. Ce point d'intersection se déplace du même côté vers lequel tourne l'œil fermé: la rotation dans ce sens se communique donc à la perception dont le point de départ est dans l'œil ouvert. Mais dans le cas de la rotation autour de l'axe optique, la perception est comme le produit moyen de deux inclinaisons différentes, et quand un œil se ferme, une de ces inclinaisons est supprimée, et cesse par conséquent d'agir comme élément compensateur par rapport à l'autre. Nous recevons alors, par l'œil ouvert, la sensation d'une inclinaison telle qu'elle devait exister en réalité pour engendrer la même sensation lors de la vision par les deux yeux; car, ce qui est vu d'un seul œil, nous croyons le voir des deux.

Il en est de même, en réalité, de l'inclinaison apparente qui est propre aux méridiens verticaux. Regardant des deux yeux à travers un tube, en face d'une paroi blanche, on réussit à tendre un fil à peu près verticalement. Un œil seul y reconnaît alors son inclinaison spéciale, qui, dans toutes les circonstances, différera d'autant plus de celle appartenant à la vision binoculaire, que, dans celle-ci, l'autre œil aurait compensé plus fortement.

Pour les rotations autour de l'axe optique, aussi bien que pour les directions des lignes de regard, la conception de l'œil cyclopien me paraît donc insuffisante: ici, parce qu'elle fait abstraction de la distance du point de croisement, là, parce qu'elle donne seulement une moyenne de sensations qui ne sont pas les mêmes pour les deux yeux.

Plus loin 1), M. Helmholtz revient encore une fois sur l'œil cyclopien, pour faire remarquer que les "directions visuelles" qui en partent ne peuvent jamais se couper, et qu'ainsi s'évanouit la difficulté que présentent, sous ce rapport, les doubles images croisées fournies par les deux yeux. Mais il suffit de rapporter, comme M. Helmholtz lui-même l'a fait très justement 2), chaque ligne de direction à la ligne visuelle de l'œil correspondant, pour que toute difficulté disparaisse. En prolongeant les lignes de direction des images croisées jusqu'à la distance du point d'intersection des lignes visuelles, où elles représentent toutes les deux un seul et même point de l'espace, le diagramme donnera aussi la position exacte des doubles images.

Je crois donc devoir m'en tenir à l'œil double de Hering, sau le convertir en œil cyclopien.

Annexe. Les expériences dont il est question à la page 269 consistaient à tendre un fil horizontalement ou verticalement, au jugé de l'œil, en le regardant par un court tube et le projetant sur une surface unie, puis à mesurer la quantité dont il s'écartait de la direction voulue. Cette méthode a déjà été appliquée par Mi Hering et d'autres. Pour moi, ce que j'avais spécialement et vue, c'était d'obtenir des déterminations pour le cas où l'un des yeux reste invariablement fixé dans une direction parallèle au plan médian, tandis que l'autre est fortement tourné en dedans (convergence asymétrique). Je me suis borné à la rotation dans un plan horizontal, la tête étant tenue verticalement : en opérant de cette manière, l'inclinaison projetée était déjà assez grande pour résoudre le question posée.

Lorsqu'on tourne l'œil, par exemple à gauche, autour de l'axe optique (ce qui peut très bien se faire avec les doigts), la ligne verticale fixée par le regard penche à droite: pour paraître ver-

<sup>1)</sup> l. c., p. 745.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) l. c., p. 696.

### F. C. DONDERS. LA PROJECTION DES PHÉNOMÈNES VISUELS, ETC. 271

ticale, une ligne doit donc, dans ce cas, pencher en réalité à gauche. Par conséquent, si dans l'expérience on donne effectivement au fil une pareille inclinaison, on pourra en conclure que l'œil a exécuté une rotation dans le même sens autour de l'axe optique. Nous appelons cette direction: la direction négative. La rotation autour de l'axe optique est au contraire positive quand elle se fait à droite (dans le sens des aiguilles d'une montre), ce qui arrive lorsque nous jugeons vertical un fil qui penche à droite.

Les résultats des expériences ont été communiqués en détail à l'endroit déjà cité des Comptes rendus de l'Académie des Pays-Bas. Ici, je mentionnerai seulement celles où l'on compare le jugement formé en cas de parallélisme des lignes visuelles, avec celui qui prend naissance lorsqu'un des yeux tourne en dedans, tandis que l'autre continue imperturbablement à regarder droit devant lui.

Lignes visuelles	Oeil droit	
parallèles.	tourné en dedans.	
Oeil droit. — 0°,93	$+ 4^{\circ},95$	
" gauche.— 4°,3	<b>—</b> 5°,31	
Différence 3°,37	10°,26	

Par la rotation en dedans l'inclinaison positive de l'œil droit augmente ici beaucoup plus que l'inclinaison négative de l'œil gauche; mais, indubitablement, cette dernière augmente aussi, et, en aucun cas, il ne se produit une inclinaison apparente dans le sens de celle de l'œil droit.

Lignes visuelles	Oeil gauche
parallèles.	tourné en dedans.
Oeil droit + 0°,53	+ 2°,48
" gauche — 3°,38	<b>—</b> 6°,06
Différence 3°,91	80,54

Les mêmes expériences (deux séries, I et II,) ont été faites en donnant au fil, par estimation, une position horizontale.

272 f. c. donders. La projection des phénomènes visuels, etc.

Lignes visuelles	Oeil gauche	
parallèles.	tourné e	n dedans.
_	I.	II.
Oeil droit — 0°,69	$+ 2^{\circ},7$	+ 2°,68
" gauche — 3°,25	— 6°	<b>—</b> 6°,77
Différence 2°,56	8°,7	9°,45

Enfin, une dernière série se rapporte au cas où l'on cherche aussi à donner au fil une position horizontale, mais où c'est la ligne visuelle de l'œil gauche qui continue à se diriger droit en avant.

Lignes visuelles	Oeil droit	
parallèles.	tourné en dedans.	
Oeil droit — 0°,69	+ 2°,9	
" gauche — 3°,25	— 4°,78	
Différence 2°,56	7°,68	

Toutes ces expériences démontrent qu'en passant du parallélisme des lignes visuelles à leur convergence asymétrique, l'œil dont le regard reste parallèle au plan médian modifie l'inclinaison de la projection de son plan méridien en sens contraire de l'œil porté fortement en dedans.

# LA MÉTHODE D'EULER

POUR L'INTÉGRATION DE QUELQUES ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES LINÉAIRES,

DÉMONTRÉE A L'AIDE DE

# L'ÉQUATION INTÉGRANTE,

PAR

#### D. BIERENS DE HAAN.

Verslagen en Mededeelingen, 2e série, Tome V1, page 122 - 139.

1. Soit l'équation différentielle linéaire

$$N + P \frac{dy}{dx} + Q \frac{d^2y}{dx^3} + R \frac{d^3y}{dx^3} + S \frac{d^4y}{dx^4} + \dots = 0...(1)$$

Pour un facteur intégrant  $\varphi$ , qui doit la rendre une différentielle exacte, il faut satisfaire à l'équation

$$N_{\varphi} - \frac{d}{dx}(P_{\varphi}) + \frac{d^{2}}{dx^{2}}(Q_{\varphi}) - \frac{d^{3}}{dx^{3}}(R_{\varphi}) + \frac{d^{4}}{dx^{4}}(S_{\varphi}) - \dots = 0 \dots (2)$$

ou bien

$$\varphi\left(N - \frac{dP}{dx} + \frac{d^{2}Q}{dx^{2}} - \frac{d^{3}R}{dx^{3}} + \frac{d^{4}S}{dx^{4}} - \dots\right) - \frac{d\varphi}{dx}\left(P - 2\frac{dQ}{dx} + 3\frac{d^{2}R}{dx^{2}} - 4\frac{d^{3}S}{dx^{3}} + \dots\right) + \frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}}\left(Q - 3\frac{dR}{dx} + 6\frac{d^{2}S}{dx^{2}} - \dots\right) - \frac{d^{3}\varphi}{dx^{3}}\left(R - 4\frac{dS}{dx} + \dots\right) + \frac{d^{4}\varphi}{dx^{4}}\left(S - \dots\right) - \dots = 0 \dots (3)$$

Archives Néerlandaises, T. VII.

Cette équation différentielle en  $\varphi$  est aussi linéaire et du même ordre que l'équation proposée (1). M. Mayer la nomme équation intégrante 1). M. J. de Jong en a traité dans sa thèse 2), dont il a donné un aperçu dans les Archives 3); on y trouve une démonstration de la méthode d'Euler pour les cas, que les coefficients de l'équation différentielle linéaire soient constants, or qu'ils soient des puissances successives de x. J'ose croire qua les observations suivantes ne seront pas sans quelque intérêt.

2. Dans le premier cas, celui de coefficients constants, l'équation différentielle devient

$$Ay + B\frac{dy}{dx} + C\frac{d^2y}{dx^2} + D\frac{d^3y}{dx^3x} + \dots + K\frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} + L\frac{d^{2k+1}y}{dx^{2k+1}} + \dots + R\frac{d^ny}{dx^n} = 0.$$

et l'on voit que les produits à différentier dans l'équation

$$A_{\varphi} - B \frac{d\varphi}{dx} + C \frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}} - D \frac{d^{3}\varphi}{dx^{3}} + \dots + K \frac{d^{2k}\varphi}{dx^{2k}} - L \frac{d^{2k+1}\varphi}{dx^{2k+1}} + \dots + (-1)^{n} R \frac{d^{n}\varphi}{dx^{n}} = 0. \qquad (5)$$

Ces deux équations (4) et (5) pourront s'intégrer en même temps; de plus cette intégration aura lieu indépendamment des valeurs des constantes A, B, C, D...K, L...R. Cela posé, multiplions l'éq. (4) par  $\varphi$ , l'éq. (5) par y; la différence de ces résultats

$$B\left(\varphi\frac{dy}{dx}+y\frac{d\varphi}{dx}\right)+C\left(\varphi\frac{d^2y}{dx^2}-y\frac{d^2\varphi}{dx^2}\right)+D\left(\varphi\frac{d^3y}{dx^3}+y\frac{d^3\varphi}{dx^3}\right)+\cdots+$$

<sup>&#</sup>x27;) Der integrirende Factor und die particularen Integrale mit besonderer Antwendung auf die linearen Differenzial-Gleichungen; Prologomena zur Theorie der Integration, von Dr. Aloys Mayr, Oeff. ord. Professor der Mathematik und Astronomie an der K. Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg. Würzburg. Julius Kellner's Buchhandlung. 1868, IV u. 140 Seiten. 80.

<sup>2)</sup> De integreerende factor en de integreerende vergelijking. Academisch Proefschrift door Jos. de Jong, Leiden, Akademische Boekhandel van P. Engels. 1871. VIII en 101 bladz. 8°.

<sup>3)</sup> Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles, Tome VII. p. 140.

D. BIERENS DE HAAN. LA MÉTHODE D'EULER, ETC. 275

sera elle-même indépendante de ces constantes. Nous en tirons ces deux systèmes de conditions

$$0 = \varphi \frac{dy}{dx} + y \frac{d\varphi}{dx}$$

$$0 = \varphi \frac{d^3y}{dx^3} + y \frac{d^3\varphi}{dx^3} = \frac{d^2}{dx^2} \left( \varphi \frac{dy}{dx} + y \frac{d\varphi}{dx} \right) - 3 \frac{d}{dx} \left( \frac{dy}{dx} \frac{d\varphi}{dx} \right)$$

$$0 = \varphi \frac{d^5y}{dx^5} + y \frac{d^5\varphi}{dx^5} = \frac{d^2}{dx^2} \left( \varphi \frac{d^3y}{dx^3} + y \frac{d^3\varphi}{dx^3} \right) - \frac{2}{dx} \left( \frac{d\varphi}{dx} \frac{d^3y}{dx^3} + \frac{dy}{dx} \frac{d^3\varphi}{dx^3} \right) + \left( \frac{d^2\varphi}{dx^2} \frac{d^3y}{dx^3} + \frac{d^2y}{dx^2} \frac{d^3\varphi}{dx^3} \right)$$

$$0 = \varphi \frac{d^7y}{dx^7} + y \frac{d^7\varphi}{dx^7} = \frac{d^2}{dx^2} \left( \varphi \frac{d^5y}{dx^5} + y \frac{d^5\varphi}{dx^5} \right) - \frac{2}{dx} \left( \frac{d\varphi}{dx} \frac{d^5y}{dx^5} + \frac{dy}{dx} \frac{d^5\varphi}{dx^5} \right) + \left( \frac{d^2\varphi}{dx^2} \frac{d^5y}{dx^5} + \frac{d^2y}{dx^2} \frac{d^5\varphi}{dx^5} \right)$$

$$0 = \varphi \frac{d^{2k+1}\varphi}{dx^{2k+1}} + y \frac{d^{2k+1}\varphi}{dx^{2k+1}} = \frac{d^2}{dx^2} \left( \varphi \frac{d^{2k-1}y}{dx^{2k-1}} + \frac{dy}{dx} \frac{d^{2k-1}\varphi}{dx^{2k-1}} \right) + \frac{d^2\varphi}{dx^2} \frac{d^{2k-1}\varphi}{dx^{2k-1}} + \frac{d^2\varphi}{dx} \frac{d^{2k-1}\varphi}{dx^{2k-1}} + \frac{d^2\varphi}{dx} \frac{d^{2k-1}\varphi}{dx^{2k-1}} \right) + \frac{d^2\varphi}{dx^2} \frac{d^{2k-1}\varphi}{dx^{2k-1}} + \frac{d^2\varphi}{dx} \frac{d^{2k-1}\varphi}{dx^{2k-1}} \right).$$

$$0 = \varphi \frac{d^{2}y}{dx^{2}} - y \frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}}$$

$$0 = \varphi \frac{d^{4}y}{dx^{4}} - y \frac{d^{4}\varphi}{dx^{4}} = \frac{d^{2}}{dx^{2}} \left( \varphi \frac{d^{2}y}{dx^{2}} - y \frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}} \right) - 2 \frac{d}{dx} \left( \frac{d\varphi}{dx} \frac{d^{2}y}{dx^{2}} - \frac{dy}{dx} \frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}} \right)$$

$$0 = \varphi \frac{d^{8}y}{dx^{6}} - y \frac{d^{6}\varphi}{dx^{6}} = \frac{d^{2}}{dx^{2}} \left( \varphi \frac{d^{4}y}{dx^{4}} - y \frac{d^{4}\varphi}{dx^{4}} \right) - \frac{2}{dx} \left( \frac{d\varphi}{dx} \frac{d^{4}y}{dx^{4}} - \frac{dy}{dx} \frac{d^{4}\varphi}{dx^{4}} \right) + \left( \frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}} \frac{d^{4}y}{dx^{4}} - \frac{d^{2}y}{dx^{2}} \frac{d^{4}\varphi}{dx^{4}} \right)$$

$$0 = \varphi \frac{d^{8}y}{dx^{8}} - y \frac{d^{8}\varphi}{dx^{8}} = \frac{d^{2}}{dx^{2}} \left( \varphi \frac{d^{6}y}{dx^{6}} - y \frac{d^{6}\varphi}{dx^{6}} \right) - \frac{2}{dx} \frac{d}{dx} \left( \frac{d\varphi}{dx} \frac{d^{6}y}{dx^{6}} - \frac{dy}{dx} \frac{d^{6}\varphi}{dx^{6}} \right) + \left( \frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}} \frac{d^{6}y}{dx^{6}} - \frac{d^{2}y}{dx^{2}} \frac{d^{6}\varphi}{dx^{6}} \right)$$

$$0 = \varphi \frac{d^{2k+2}y}{dx^{2k+2}} - y \frac{d^{2k+2}\varphi}{dx^{2k+2}} = \frac{d^{2}}{dx^{2}} \left( \varphi \frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} - y \frac{d^{2k}\varphi}{dx^{2k}} \right) - \frac{2}{dx} \frac{d}{dx} \frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} - \frac{dy}{dx^{2k}} \frac{d^{2k}\varphi}{dx^{2k}} \right)$$

$$- 2 \frac{d}{dx} \left( \frac{d\varphi}{dx} \frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} - \frac{dy}{dx} \frac{d^{2k}\varphi}{dx^{2k}} \right) + \left( \frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}} \frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} - \frac{d^{2}y}{dx^{2}} \frac{d^{2k}\varphi}{dx^{2k}} \right).$$

Observons qu'après la réduction tout premier terme de chaque équation s'annule en vertu de l'équation précédente. Supposons, par analogie, que les deux autres termes s'annulet aussi séparément; il nous faut prouver alors que cette supposition, dant un des deux systèmes, satisfera de même dans l'autre système: Dèslors elle sera légitime.

Ainsi l'on aura

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} \frac{d^{2k-1}y}{dx^{2k-1}} + \frac{d^2y}{dx^2} \frac{d^{2k-1}\varphi}{dx^{2k-1}} = 0 \dots (9)$$

et

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{d\varphi}{dx} \frac{d^{2k-1}y}{dx^{2k-1}} + \frac{dy}{dx} \frac{d^{2k-1}\varphi}{dx^{2k-1}} \right) = 0 =$$

$$= \frac{d^2\varphi}{dx^2} \frac{d^{2k-1}y}{dx^{2k-1}} + \frac{d^2y}{dx^2} \frac{d^{2k-1}\varphi}{dx^{2k-1}} + \frac{d\varphi}{dx} \frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} + \frac{dy}{dx} \frac{d^{2k}\varphi}{dx^{2k}},$$

ou par (9)
$$= \frac{dq}{dx} \frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} + \frac{dy}{dx} \frac{d^{2kq}}{dx^{2k}} = 0 \dots (10)$$

Puis

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}\frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} - \frac{d^2y}{dx^2}\frac{d^{2k}\varphi}{dx^{2k}} = 0. \dots (11)$$

et

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{d\varphi}{dx} \frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} - \frac{dy}{dx} \frac{d^{2k}\varphi}{dx^{2k}} \right) = 0 = 
= \frac{d^2 \varphi}{dx^2} \frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} - \frac{d^2 y}{dx^2} \frac{d^{2k} \varphi}{dx^{2k}} + \frac{d\varphi}{dx} \frac{d^{2k+1}y}{dx^{2k+1}} - \frac{dy}{dx} \frac{d^{2k+1}\varphi}{dx^{2k+1}},$$

on par (11)

$$= \frac{d\varphi}{dx} \frac{d^{2k+1}y}{dx^{2k+1}} - \frac{dy}{dx} \frac{d^{2k+1}\varphi}{dx^{2k+1}} = 0 \dots (12)$$

Mais tout-à-fait en dehors de notre supposition il faut que dans la seconde équation du système (7) le dernier terme s'évanouisse, c'est-à-dire qu'on ait:

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{d\varphi}{dx}\frac{dy}{dx}\right) = 0. \dots (13a)$$

ďoù

$$\frac{d\varphi}{dx}\frac{dy}{dx} = C_1. \dots (13)$$

L'équation (13a), en y effectuant la différentiation, devient

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}\frac{dy}{dx} + \frac{d^2y}{dx^2}\frac{d\varphi}{dx} = 0 \dots (13^b)$$

Lorsque maintenant on élimine  $\frac{d^2\varphi}{dx^2}$  et  $\frac{d^2y}{dx^2}$  entre (9) et (13<sup>b</sup>), et que l'on change k en k-1, il vient la formule (12). De même, lorsque entre (10) et (13<sup>b</sup>) on élimine  $\frac{d\varphi}{dx}$  et  $\frac{dy}{dx}$ , l'on retombe

sur la formule (11). Ainsi il s'ensuit que par la formule (13<sup>b</sup>), qui ne dépend pas de notre supposition, l'une quelconque des suppositions (9), (10), (11) et (12), entraı̂ne toujours les trois autres et qu'elle mène par conséquent à la résolution des deux systèmes (7) et (8).

Revenons aux équations (9), et (11) et éliminons les  $\frac{d^2 \varphi}{dx^2}$  et  $\frac{d^2 y}{d^2 x}$ ,

nous trouverons:

$$\frac{d^{2k}y}{dx^{2k}}:\frac{d^{2k-1}y}{dx^{2k-1}}+\frac{d^{2k}\varphi}{dx^{2k}}:\frac{d^{2k-1}\varphi}{dx^{2k-1}}=0,$$

d'où

$$l \frac{d^{2k-1}y}{dx^{2k-1}} + l \frac{d^{2k-1}\varphi}{dx^{2k-1}} = l C_2 \text{ on } \frac{d^{2k-1}y}{dx^{2k-1}} \cdot \frac{d^{2k-1}\varphi}{dx^{2k-1}} = C_2; (14)$$

formule qui pour k=1 contient la précédente (13).

De la même manière, nous pourrons éliminer  $\frac{d\varphi}{dx}$  et  $\frac{dy}{dx}$  entre les équations (10) en (12): ainsi il viendra

$$\frac{d^{2k+1}y}{dx^{2k+1}}:\frac{d^{2k}y}{dx^{2k}}+\frac{d^{2k+1}\varphi}{dx^{2k+1}}:\frac{d^{2k}\varphi}{dx^{2k}}=0,$$

d'où

$$l \frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} + l \frac{d^{2k}\varphi}{dx^{2k}} = l C_3 \text{ ou } \frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} \cdot \frac{d^{2k}\varphi}{dx^{2k}} = C_3; \dots (15)$$

résultat remarquable, parce qu'il démontre que la formule (14) convient aussi pour des indices pairs: qu'on a donc généralement

$$\frac{d^k y}{dx^k} \cdot \frac{d^k \varphi}{dx^k} = C_4 \cdot \dots \cdot (16)$$

Elle convient pour k = 1, comme le prouve la formule (13), déduite d'une tout autre manière. Elle conviendra encore pour k = 0, car la première équation du système (7) nous donne

$$0 = \varphi \frac{dy}{dx} + y \frac{d\varphi}{dx} = \frac{d}{dx} \cdot \varphi y,$$

d'où

$$y \cdot \varphi = C_5; \ldots (17)$$

3. Maintenant nous pouvons procéder à l'intégration elle-même. On déduit de (17)

$$\varphi = \frac{C_5}{y}$$
, et  $\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{C_5}{y^2} \cdot \frac{dy}{dx}$ ;

ce qui transforme l'éq. (13) ainsi

$$-\frac{C_5}{y^2}\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = C_1, \text{ donc } \frac{1}{y}\frac{dy}{dx} = \nu - \frac{C_1}{C_5} = \alpha;$$

D. BIERENS DE HAAN. LA MÉTHODE D'EULER, ETC.

où α est encore arbitraire; donc

$$l\frac{y}{C_6} = \alpha x \text{ et } \varphi = C_6 e^{\alpha x}; \ldots (18)$$

puis par (17)

Le résultat (18) est précisément la formule qu'Euler emploie pour ainsi dire empiriquement. On la déduira encore d'une autre manière, qui donnera de nouvelles propriétés de nos intégrale et de nos facteurs intégrants.

L'équation (14) donne

$$\frac{d^{2k-1}\varphi}{dx^{2k-1}} = C_2 : \frac{d^{2k-1}y}{dx^{2k-1}},$$

Différentions-la, il vient

$$\frac{d^{2k}\varphi}{dx^{2k}} = -C_2 \frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} : \left(\frac{d^{2k-1}y}{dx^{2k-1}}\right)^2,$$

ce qui peut être substitué dans (15)

$$\left(\frac{d^{2k}y}{dy^{2k}}\right)^2: \left(\frac{d^{2k-1}y}{dx^{2k-1}}\right)^2 = -\frac{C_3}{C_2} \text{ ou } \frac{d^{2k}y}{dx^{2k}}: \frac{d^{2k-1}y}{dx^{2k-1}} = \nu - \frac{C_3}{C_2} = \beta,$$

où  $\beta$  est arbitraire: l'intégration donne maintenant

$$l\frac{1}{C_{s}}\frac{d^{2k-1}y}{dx^{2k-1}} = \beta x$$
, ou  $\frac{d^{2k-1}y}{dx^{2k-1}} = C_{s} e^{\beta x}$ ; ... (20)

donc par (14)

$$\frac{d^{2k+1}\varphi}{dx^{2k+1}} = \frac{C_2}{C_8} e^{-\beta x} \dots (21)$$

De la même manière on aurait par (15)

$$\frac{d^{2k}\varphi}{dx^{2k}} = C_3 : \frac{d^{2k}y}{dx^{2k}};$$

done

$$\frac{d^{2k+1}\varphi}{dx^{2k+1}} = -C_3 \frac{d^{2k+1}y}{dx^{2k+1}} : \left(\frac{d^{2k}y}{dx^{2k}}\right)^2.$$

Changeons dans (14) k en k+1, et substituons la dernière formule, il vient

$$\left( \frac{d^{2k+1}y}{dx^{2k+1}} \right)^2 : \left( \frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} \right)^2 = -\frac{C_2}{C_3} \text{ ou } \frac{d^{2k+1}y}{dx^{2k+1}} : \frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} = \nu - \frac{C_2}{C_3} = \gamma,$$
 où  $\gamma$  est la constante arbitraire.

Par l'intégration on obtient

$$l\frac{1}{C_{\mathfrak{g}}}\frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} = \gamma x, \text{ ou } \frac{d^{2k}y}{dx^{2k}} = C_{\mathfrak{g}} e^{\gamma x}; \dots (22)$$

par conséquent à l'aide de (15)

$$\frac{d^{2k\varphi}}{dx^{2k}} = \frac{\mathbf{C}_3}{\mathbf{C}_9} e^{-\gamma x} \dots \dots (23)$$

Comme plus haut, nous voyons qu'ici dans les formules (20) et (22), (21) et (23) la différence entre les résultats pour k pair ou impair a totalement disparu.

Ces formules (20) et (22), il faudra maintenant les intégrer successivement 2k-1 en 2k fois: ainsi l'on trouvera les formules (18) et (19), augmentées de fonctions complémentaires de même degré 2k-1 ou 2k. Mais comme tous les coefficients différentiels successifs  $\frac{d^k y}{da^k}$  et  $\frac{d^k \varphi}{dx^k}$  doivent satisfaire à la condition (16), il s'ensuit, que ces fonctions complémentaires doivent s'évanouir, et que par conséquent on revient aux formules (18) et (19) elles-mêmes.

4. Dans le second cas, où les coefficients de l'équation différentielle sont des puissances ascendantes successives de la variable x, elle sera

$$Ay + Bx \frac{dy}{dx} + Cx^{2} \frac{d^{2}y}{dx^{2}} + Dx^{3} \frac{d^{3}y}{dx^{3}} + Ex^{4} \frac{d^{4}y}{dx^{4}} + Fx^{5} \frac{d^{5}y}{dx^{5}} + Gx^{6} \frac{d^{6}y}{dx^{6}} + \dots = 0 \dots (24)$$

Comparons-la avec l'équation (1) et nous trouvons pour la formule (3)

$$N = \varphi A$$

$$P = \varphi Bx$$
, donc  $\frac{dP}{dx} = B\varphi + Bx \frac{d\varphi}{dx}$ ;

$$Q = \varphi Cx^2$$
, done  $\frac{d^2Q}{dx^2} =$ 

$$= C \varphi \cdot 2 + 2C \frac{d\varphi}{dx} 2x + C \frac{d^2 \varphi}{dx^2} x^2;$$

$$R = \varphi \, D x^{3}, \text{ donc } \frac{d^{3}R}{dx^{3}} =$$

$$= D\varphi.3.2 + 3D \frac{d\varphi}{dx} \cdot 3.2x + 3D \frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}} \cdot 3x^{2} +$$

$$+ D \frac{d^{3}\varphi}{dx^{3}} \cdot x^{3};$$

$$S = \varphi Ex_{4}, \text{ donc } \frac{d^{4} S}{dx^{4}} =$$

$$= E\varphi \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 + 4E \frac{d\varphi}{dx} 4 \cdot 3 \cdot 2x + 6E \frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}} 4 \cdot 3x^{2} +$$

$$+ 4E \frac{d^{3}\varphi}{dx^{3}} 4x^{3} + E \frac{d^{4}\varphi}{dx^{4}} x^{4};$$

$$T = \varphi F x^5$$
, done  $\frac{d^5 T}{dx^5}$ 

$$= F\varphi \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 + 5F \frac{d\varphi}{dx} 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2x + 10F \frac{d^2\varphi}{dx^2} 5 \cdot 4 \cdot 3x^2 + 10F \frac{d^3\varphi}{dx^3} 5 \cdot 4x^3 + 5F \frac{d^4\varphi}{dx^4} 5x^4 + F \frac{d^5\varphi}{dx^5} x^5;$$

$$U = \varphi Gx^6$$
, donc  $\frac{d^6 U}{dx^6} =$ 

$$= G\varphi \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 + 6G \frac{d\varphi}{dx} 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2x + 15G \frac{d^2 \varphi}{dx^2} 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot x^2 +$$

$$+20G\frac{d^{3}\varphi}{dx^{3}}6.5.4x^{3}+15G\frac{d^{4}\varphi}{dx^{4}}6.5x^{4}+6G\frac{d^{5}\varphi}{dx^{5}}6x^{5}+G\frac{d^{6}\varphi}{dx}x^{6}.$$

Ainsi l'on trouve pour l'équation intégrante

$$0 = \varphi \left[ A - 1^2 A + 2.1^2 C - 2.3.1^2 D + 2.3.4.1^2 E - 2.3.4.5.1^2 F + 2.3.4.5.6.1^2 G - \ldots \right] -$$

$$-x\frac{d\varphi}{dx} [B-2^{2}C+2.3^{2}D-2.3. \ 4^{2}E+2.3.4. \ 5^{2}F-2.3.4.5. \ 6^{2}G+...]+$$

$$+ x^2 \frac{d^2 \varphi}{dx^2} \left[ C - 3^2 D + 2.6^2 E - 2.3.10^2 F + 2.3.4.15^2 G - ... \right] -$$

$$-x^3 \frac{d^3 \varphi}{dx^3} \left[ D - 4^2 E + 2.10^2 F - 2.3.20^2 G + ... \right] +$$

$$+ x^{4} \frac{d^{4} \varphi}{dx^{4}} [E - 5^{2}F + 2.15^{2}G - ...] -$$

$$- x^{5} \frac{d^{5} \varphi}{dx^{5}} [F - 6^{2}F + ...] +$$

$$+ x^{6} \frac{d^{6} \varphi}{dx^{6}} [G - ...] - ... (25)^{5}$$

Par la même raison qu'au commencement du N°. 2, nous disons que les deux équations différentielles (24) et (25) subsisteront simultanément, et tout-à-fait indépendamment des coefficients A, B, C,... De même nous multiplierons la première par  $\varphi$ , la seconde par y, et nous prendrons la différence des produits.

$$0 = \varphi y \left[1^{2} B - 2.1^{2} C + 2.3.1^{2} D - 2.3.4.1^{2} E + + 2.3.4.5.1^{2} F - 2.3.4.5.6.1^{2} G + ...\right] + + x \left[B\varphi \frac{dy}{dx} + \frac{d\varphi}{dx}yB - y\frac{d\varphi}{dx} \left\{2^{2}C - 2.3^{2}D + 2.3.4^{2}E - - 2.3.4.5^{2} F + 2.3.4.5.6^{2}G - ...\right\}\right] + + x^{2} \left[C\varphi \frac{d^{2}y}{dx^{2}} - \frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}}yC + y\frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}} \left\{3^{2}D - 2.6^{2}E + 2.3.10^{2}F - - 2.3.4.15^{2} G + ...\right\}\right] + + x^{3} \left[D\varphi \frac{d^{3}y}{dx^{3}} - \frac{d^{3}\varphi}{dx^{3}}yD - y\frac{d^{3}\varphi}{dx^{3}} \left\{4^{2}E - 2.10^{2}F + 2.3.20^{2}G - ...\right\}\right] + + x^{4} \left[E\varphi \frac{d^{4}y}{dx^{4}} - \frac{d^{4}\varphi}{dx^{4}}yE + y\frac{d^{4}\varphi}{dx^{4}} \left\{5^{2}F - 2.15^{2}G + ...\right\}\right] + + x^{5} \left[F\varphi \frac{d^{5}y}{dx^{5}} - \frac{d^{5}\varphi}{dx^{5}}yF - y\frac{d^{5}\varphi}{dx^{5}} \left\{6^{2}G - ...\right\}\right] + + x^{6} \left[G\varphi \frac{d^{6}y}{dx^{6}} - \frac{d^{6}\varphi}{dx^{6}}yG + ...\right] + ... (26)$$

Ici, comme auparavant, les coefficients des quantités B, C, D,... doivent s'évanouir séparément: donc on aura les équations de condition

$$0 = \varphi y + x \left( \varphi \frac{dy}{dx} + y \frac{d\varphi}{dx} \right),$$

$$0 = -\varphi y.2 - xy \frac{d\varphi}{dx} 2^2 + x^2 \left( \varphi \frac{d^2 y}{dx^2} - y \frac{d^2 \varphi}{dx^2} \right),$$

$$0 = \varphi y.2.3 + xy \frac{d\varphi}{dx} 2.3^2 + x^2 y \frac{d^2 \varphi}{dx^2} 3^2 + x^3 \left( \varphi \frac{d^3 y}{dx^3} + y \frac{d^3 \varphi}{dx^3} \right),$$

$$0 = -x^{2}y \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 - xy \frac{d\varphi}{dx} \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4^{2} - x^{2}y \frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}} \cdot 2 \cdot 6^{2} - x^{3}y \frac{d^{3}\varphi}{dx^{3}} \cdot 4^{2} +$$

$$+ x^4 \left( \varphi \frac{d^4y}{dx^4} - y \frac{d^4\varphi}{dx^4} \right),$$

$$0 = \varphi y. \ 2. \ 3. \ 4.5 + xy \frac{d\varphi}{dx} \ 2. \ 3. \ 4.5^2 + x^2 y \frac{d^2 \varphi}{dx^2} \ 2. \ 3. \ 10^2 +$$

$$+x^3y\frac{d^3\varphi}{dx^3}2.10^2+x^4y\frac{d^4\varphi}{dx^2}5^2+x^5\left(\frac{d^5y}{dx^5}+y\frac{d^5\varphi}{dx^5}\right),$$

$$0 = - \varphi y.2.3.4.5.6 - xy \frac{d\varphi}{dx} 2.3.4.5.6^2 - x^2 y \frac{d^2 \varphi}{dx^3} 2.3.4.15^2 -$$

$$--x^3y\frac{d^3\varphi}{dx^3}2.3.20^2-x^4y\frac{d^4\varphi}{dx^4}2.15^2-x^5y\frac{d^5\varphi}{dx^5}6^2+$$

$$+x^6\left(\varphi\frac{d^6y}{dx^6}-y\frac{d^6\varphi}{dx^6}\right);$$

et par suite, en général,

$$0 = \varphi y \cdot 1^{n/1} + xy \frac{d\varphi}{dx} 1^{n-1/1} {n \choose 1}^2 + x^2 y \frac{d^2 \varphi}{dx^2} 1^{n-2/1} {n \choose 2}^2 +$$

$$+ x^{3}y^{\frac{d^{3}\varphi}{dx^{3}}}1^{n-3/1}\binom{n}{3}^{2} + \dots + x^{k}y^{\frac{d^{k}\varphi}{dx^{k}}}1^{n-k/1}\binom{n}{k}^{2} + \dots$$
 (2)

$$+x^{n-1}y\frac{d^{n-1}\varphi}{dx^{n-1}}\binom{n}{1}^2+x^n\left(y\frac{d^n\varphi}{dx^n}+(-1)^{n-1}\varphi\frac{d^ny}{dx^n}\right).$$

Ce système d'équations est bien plus compliqué que les deux systèmes (7) et (8) au N°. 2; il faudra nous arranger d'une autre manière pour les résoudre.

La première des équations (27) n'est rien autre que

$$\frac{d}{dx} \cdot (\varphi xy) = 0,$$

d'où  $\varphi x y = C, \ldots (29)$ 

relation intéressante, qui est de même nature que la formule (17) au N°. 2. Démontrons que cette eq. (29) satisfait à tout le système (27).

A cet effet, ajoutons en premier lieu la dernière équation (27) au double de la première, et divisons la somme par n, alors on peut écrire le résultat comme suit

$$\left(\varphi \frac{d^2y}{dx^2} - y \frac{d^2\varphi}{dx^2}\right) : \left(\varphi \frac{dy}{dx} - y \frac{d\varphi}{dx}\right) = -\frac{2}{x}.$$

L'intégration donne

$$l\left(\varphi \frac{dy}{dx} - y \frac{d\varphi}{dx}\right) = -2 lx + lC_2$$

ou

$$\varphi \frac{dy}{dx} - y \frac{d\varphi}{dx} = \frac{C_2}{x^2} \dots (30)$$

Changeons-la par la multiplication par x

$$\varphi x \frac{dy}{dx} - xy \frac{d\varphi}{dx} = \frac{C_2}{x},$$

et prenons la somme et la différence de ce résultat et de la première des équations (17), nous aurons

$$\varphi y + 2 \varphi x \frac{dy}{dx} = \frac{C_2}{x}$$
, donc  $y + 2 x \frac{dy}{dx} = \frac{C_2}{\varphi x} = \frac{C_2 y}{C^1}$ ,

$$-\varphi y - 2xy \frac{d\varphi}{dx} = \frac{C_2}{x}, \text{ donc } \varphi + 2x \frac{d\varphi}{dx} = -\frac{C_2}{xy} = -\frac{C_2\varphi}{C_1}.$$

Ce qui peut s'écrire

$$\frac{2dy}{y} = \left(\frac{C_2}{C_1} - 1\right) \frac{dx}{x} \text{ et } - \frac{2 d\varphi}{\varphi} = \left(\frac{C_2}{C_1} + 1\right) \frac{dx}{x};$$

donc par intégration

D. BIERENS DE HAAN. LA MÉTHODE D'EULER, ETC. 285

$$\frac{1}{\varphi^2} = C_4 x^{+\frac{C_4}{C_1}-1} \qquad (32)$$

Le quotient de ces deux formules est

$$\varphi^2 y^2 = \frac{C_3}{C_4} \frac{1}{x^2}$$
 ou  $\varphi^2 x^2 y^2 = \frac{C_3}{C_4}$ ;

en qui corncide avec (29). Par conséquent cette solution satisfait encore à la deuxième équation du système (27).

D'un autre côté la multiplication de (31) et (32) donne

$$\frac{y^2}{w^2} = C_3 C_4 x^{\frac{2C_1}{C_1}} \text{ ou } \frac{y}{w} = x^{\frac{C_3}{C_1}} \sqrt{C_3 C_4} = C_5 x^{\frac{C_3}{C_1}} \dots (33)$$

Maintenant soit  $\frac{C_2}{C_1} = -(2\alpha + 1)$ , les formules (31) et (32) deviennent

$$\varphi = \frac{1}{V C_A} x^{\alpha} = C_6 x^{\alpha} \dots \dots (34)$$

$$y = V \overline{C_3} x^{-\alpha-1} = C_7 x^{-\alpha-1} \dots (35)$$

Le même résultat s'obtiendra encore de la manière suivante. Différentions la première équation du système (27)

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{dy}{dx} + \varphi \frac{dy}{dx} + x \frac{d\varphi}{dx}\right) = \frac{d}{dx} \frac{\varphi y}{x} + \left(\varphi \frac{d^2 y}{dx^2} + y \frac{d^2 \varphi}{dx^2}\right) + 2 \frac{d\varphi}{dx} \frac{dy}{dx}.$$

Observons que par différentiation de (29), il est

$$\frac{d}{dx}\frac{\varphi y}{x} = \frac{d}{dx}\frac{C_1}{x^2} = \frac{-2C_1}{x^3} = \frac{-2\varphi y}{x^2},$$

et multiplions maintenant par  $x^2$ . Soustrayons de ce résultat la deuxième équation du système (27), nous aurons enfin

$$x^{2}\frac{d}{dx}\left(\frac{\varphi y}{x}+\varphi\frac{dy}{dx}+x\frac{d\varphi}{dx}\right)=2x^{2}\frac{d\varphi}{dx}\frac{dy}{dx}+4xy\frac{d\varphi}{dx}+2x^{2}y\frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}}.$$

Comme le premier membre de cette équation s'annule d'après

la première équation du système (27), on peut diviser par  $2x^2y$   $\frac{d\varphi}{dx}$ , et l'on aura

$$\frac{\frac{dy}{dx}}{y} + \frac{2}{x} + \frac{\frac{d^2\varphi}{dx^2}}{\frac{d\varphi}{dx}} = 0;$$

d'où, par intégration,

$$ly + 2lx + l\frac{d\varphi}{dx} = lC$$
,

ou

$$x^2 y \frac{d\varphi}{dx} = l C_8 ; \dots (36)$$

nouvelle relation, de même importance que (29).

Le quotient de (36) et (29) donne

$$\frac{d\varphi}{dx}: \varphi = \frac{C_8}{C_1} \frac{1}{x};$$

d'ou par intégration

$$l\varphi = \frac{C_8}{C_1} lx + lC_9;$$

ce qui nous ramène à la relation (34) et, par l'intermédiaire de (29), à (35).

- 5. Nous venons de démontrer que la relation (29), déduite de la première des équations (27), satisfait de même à la deuxième; puis qu'elle nous mène aux résultats (34) et (35). Il nous reste encore à démontrer que cette relation (29), ou ce qui maintenant revient au même, que les deux valeurs (34) et (35) satisfont à la forme générale du système (27), c'est-à-dire à la formule (28). Pour cette démonstration, on peut évidemment ne pas tenir compte des constantes  $C_6$  et  $C_7$ , puisque dans le résultat chaque terme acquerrait le coefficient  $C_6$   $C_7$ , dont on pourrait se défaire par division.

De cette manière on a donc généralement

$$\frac{d^{l} \varphi}{dx^{l}} = \alpha^{l/-1} x^{u-l}, \quad \frac{d^{l} y}{dx^{l}} = (\alpha + 1)^{l,-1} (-1)^{l} x^{-l-1};$$

$$y \frac{d^{l} \varphi}{dx^{l}} = \alpha^{l/-1} x^{-l-1}, \quad \varphi \frac{d^{l} y}{dx^{l}} = (-1)^{l} (\alpha + 1)^{l/-1} x^{-l-1}. \quad (37)$$

Si maintenant on multiplie l'équation (28) par x, et que l'on substitue les résultats (36), chaque terme aura un facteur en x, y,  $\varphi$ , qui deviendra l'unité. Or, le premier terme sera  $\varphi xy$ , égal à l'unité d'après les valeurs (34) et (35). En second lieu, quelque autre terme aura le coefficient

$$x^{k+1}y \frac{d^k \varphi}{dx^k} = x^{k+1} \alpha^{k/-1} x^{-k-1} = \alpha^{k/-1};$$

et le dernier terme sera

$$x^{n+1} \varphi \frac{d^n y}{dx^n} = x^{n+1} \alpha^{n/-1} x^{-n-1} = \alpha^{n/-1}.$$

Ainsi l'on aura

$$\varphi xy \cdot 1^{n/1} + x^{2}y \frac{d\varphi}{dx} 1^{n-1/1} \binom{n}{1}^{2} + x^{3}y \frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}} 1^{n-2/1} \binom{n}{2}^{2} + \\ + x^{4}y \frac{d^{3}\varphi}{dx^{3}} 1^{n-8/1} \binom{n}{3}^{2} + \cdots \\ + x^{k+1}y \frac{d^{k}\varphi}{dx^{2}} 1^{n-k/1} \binom{n}{k}^{2} + \cdots + x^{n}y \frac{d^{n-1}\varphi}{dx^{n-1}} \binom{n}{1}^{2} + \\ + x^{n+1} \left( y \frac{d^{n}\varphi}{dx^{n}} + (-1)^{n-1}\varphi \frac{d^{n}y}{dx^{n}} \right)$$

$$= 1^{n/1} + \alpha \cdot 1^{n-1/1} \binom{n}{1}^{2} + \alpha \left(\alpha - 1\right) 1^{n-2/1} \binom{n}{2}^{2} + \\ + \alpha \left(\alpha - 1\right) \left(\alpha - 2\right) 1^{n-8/1} \binom{n}{3}^{2} + \cdots + \alpha^{k/-1} 1^{n-k/1} \binom{n}{k}^{2} + \cdots \\ + \alpha^{n-1/-1} \binom{n}{1}^{2} + \alpha \cdot \alpha^{-1} - \alpha \cdot \alpha + 1 \right)^{n/1}$$

$$= 1^{n/1} \left[ 1 + \frac{\alpha}{n} \binom{n}{1}^{2} + \frac{\alpha \cdot \alpha - 1}{n \cdot n - 1} \binom{n}{2}^{2} + \frac{\alpha \cdot \alpha - 1}{n \cdot n - 1 \cdot n - 2} \binom{n}{3}^{2} + \cdots \right.$$

$$+ \frac{\alpha^{k/-1}}{n^{k/-1}} \binom{n}{k}^{2} + \cdots + \frac{\alpha^{n-1/-1}}{n^{n/1}-1} \binom{n}{1}^{2} + \frac{\alpha^{n/-1}}{n^{n/-1}} - \frac{(\alpha + 1)^{n/1}}{n^{n/1}} \right]$$

$$= 1^{n/1} \left[ 1 + \frac{\alpha}{1} \binom{n}{1} + \frac{\alpha \cdot \alpha - 1}{1 \cdot 2} \binom{n}{2} + \frac{\alpha \cdot \alpha - 1 \cdot \alpha - 2}{1 \cdot 2 \cdot 3} \binom{n}{3} + \dots \right.$$

$$+ \frac{\alpha^{k/-1}}{1^{k/1}} \binom{n}{k} + \dots + \frac{\alpha^{n-1/-1}}{1^{n-1/1}} \binom{n}{1} + \frac{\alpha^{n/-1}}{n^{n/-1}} - \frac{(\alpha + 1)^{n/-1}}{1^{n/1}} \right]$$

$$= 1^{n/1} \left[ 1 + \binom{\alpha}{1} \binom{n}{1} + \binom{\alpha}{2} \binom{n}{2} + \binom{\alpha}{3} \binom{n}{3} + \dots + \binom{\alpha}{k} \binom{n}{k} + \dots + \binom{\alpha}{n-1} \binom{n}{n-1} + \binom{\alpha}{n} \binom{n}{n} - \binom{\alpha+n}{n} \right].$$

Mais lorsqu'on développe le dernier terme sous les crochets d'après la théorie des coefficients du binôme, on obtient précisément la série qui le précède; par conséquent tout le polynome s'évanouit. C'est ce qui prouve la propriété désirée; la solution (34) et. (35) satisfait à tout le système (29); par conséquent elle est la solution générale des équations différentielles (24) et (25).

6. Quant aux autres points essentiels de cette méthode, la recherche de toutes les intégrales particulières, c'est-à-dire de toutes les valeurs de α dans les formules (18) et (19), (34) et (35) — et des cas d'exception où quelques-unes de ces valeurs de α deviendraient égales entre elles; — leur discussion sort du cadre que je me suis tracé: d'ailleurs, on en trouvera une discussion détaillée et sévère dans la thèse de M. de Jong, que j'ai citée ci-dessus.

# ARCHIVES NÉERLANDAISES

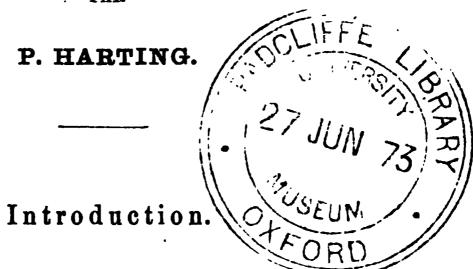
DES

### Sciences exactes et naturelles.

## LE PHYSOMETRE,

NOUVEL INSTRUMENT POUR LA DÉTERMINATION DE VOLUMES VARIABLES D'AIR OU D'AUTRES CORPS, SURTOUT DE LA VESSIE NATATOIRE DES POISSONS.

PAR



19

Il y a peu de problèmes qui aient autant occupé l'attention des naturalistes que celui du rôle que joue la vessie natatoire ou aérienne des poissons. Ce n'est pas mon intention de faire ici l'histoire détaillée de cette question; pour le but que j'ai en vue, il suffit d'en rappeler quelques points principaux, afin de montrer qu'elle est encore loin d'avoir trouvé sa solution.

Ceux qui l'ont abordée se sont placés à deux points de vue différents. Pour les uns la vessie natatoire serait un organe de respiration accessoire; pour les autres ce serait un appareil hydrostatique, à l'aide duquel le poisson conserve dans l'eau son état d'équilibre et y descend ou monte alternativement, par la compression ou la dilatation de l'air contenu dans ce réservoir.

La première de ces opinions remonte à Needham. Il l'a énoncée dans un écrit publié à Amsterdam, en 1668, sous le titre de: Disquisitio anatomica de formato foetu. Mais à cette époque, et même longtemps après, la connaissance soit de la structure ana-

ARCHIVES NEERLANDAISES, T. VII.

tomique de la vessie aérienne, soit de la composition de l'air qu'elle renserme, soit même du phénomène de la respiration, était encore trop peu avancée pour que cette opinion pût être autre chose qu'une pure hypothèse.

La seconde manière de voir fut exprimée pour la première sois, mais à titre de simple conjecture, en 1675, par un certain A.J., dans une communication à la Royal Society 1), où il est fait mention en outre d'un moyen proposé par Robert Boyle, et sur lequel je reviendrai plus loin, pour la vérification expérimentale de l'idée émise.

L'année suivante, en 1676, parut l'ouvrage de Borelli, De motu animalium. Dans le chapitre qui traite de la natation (le 23e), l'auteur dit: que les poissons dont on a blessé la vessie natatoire, de manière que l'air s'en est échappé, restent confinés au fond de l'eau, et il en conclut que non-seulement la vessie natatoire rend le poisson spécifiquement plus léger, mais qu'elle favorise l'ascension ou la descente, suivant qu'elle est abandonnée à ellemême ou comprimée. Cette explication purement mécanique de l'action de la vessie natatoire a été depuis la plus généralement adoptée, succès auquel a certainement beaucoup contribué, à une époque postérieure, l'exemple de Cuvier 2) et de J. Müller 3), qui en étaient tous les deux partisans.

Du reste, il n'y avait pas seulement à invoquer en sa faveur l'existence de muscles dans la vessie aérienne de beaucoup de poissons, mais on pouvait aussi citer différentes espèces où cette vessie est pourvue d'un système propre de ressorts, formé de plaques dures osseuses, et dont la pression peut être annulée à volonté par des muscles.

Toutefois, des le commencement de ce siècle, Biot 4), De la Roche 5), ainsi que de Humboldt et Provençal 6) avaient ouvert

<sup>1)</sup> Philosophical Transactions, 1675, t. X, p. 310.

<sup>2)</sup> Ann. du Muséum, 1809, p. 174, 183.

<sup>\*)</sup> Arch. f. Anat. u. Phys., 1841, p. 233; 1842, p. 307; 1846; p. 456.

<sup>\*)</sup> Mémoires de la Société d'Arcueil, 1807.

<sup>•)</sup> Ann. du Muséum, 1809, p. 184.

<sup>)</sup> Mém. de la Soc. d'Arcueil, p. 1809.

la voie à une modification des idées reçues concernant le rôle que la vessie natatoire remplit dans la vie des poissons. Ils avaient étudié la composition de l'air renfermé dans la vessie, et avaient ainsi découvert que cet air contient, il est vrai, les mêmes éléments que l'air atmosphérique, mais dans d'autres proportions. Le résultat le plus remarquable obtenu par les deux premiers de ces savants était: que chez les poissons retirés de grandes profondeurs la quantité d'oxygène est ordinairement beaucoup plus considérable que dans l'air atmosphérique, et qu'elle s'élève parfois à 90 p.c., ou même davantage. Ce résultat seul prouvait déjà que la vessie natatoire reçoit, par sécrétion, de l'oxygène du sang qui circule dans les parois de cette poche. Mais la signification réelle de la vessie natatoire, comme organe accessoire de la respiration, ne fut mise en pleine évidence que par les remarquables expériences de M. Armand Moreau 1), qui, en 1863, établit d'une manière convaincante que cette vessie est un organe où un excès d'oxygène, introduit dans le sang par la respiration branchiale, peut être sécrété et en quelque sorte temporairement emmagasiné, pour être ensuite repris par le sang et consommé, lorsque le poisson se trouve dans une eau où la quantité d'oxygène ne suffit plus à entretenir la respiration.

Ces recherches avaient porté une rude atteinte à la théorie ultra-mécanique et avaient fourni la preuve que la vessie natatoire est, en tout cas, encore quelque chose de plus qu'un appareil hydrostatique. Trois ans après, en 1866, deux compatriotes de M. Moreau, savoir M. Monoyer<sup>2</sup>) et M. Gouriet<sup>3</sup>), firent de nouvelles recherches sur ce sujet et arrivèrent, chacun de son côté, à la conclusion que la compression et la dilatation de la vessie aérienne ne sauraient être considérées comme la cause de l'ascension et de la descente du poisson dans l'eau.

Sans entrer dans l'appréciation critique de ces diverses recher-

<sup>1)</sup> Comptes rendus, 1863, t. LVII, p. 37, 816.

<sup>1)</sup> Annales des sciences naturelles, Zool. 5e Série, t. VI, p. 5.

<sup>\*)</sup> Ibid, p. 369.

ches, ce que j'espère entreprendre dans une occasion ultérieure, je me borne ici à remarquer qu'il serait au moins très hasardé, ne connaissant que le résultat d'expériences faites sur un petit nombre de poissons d'eau douce (tous des Cyprinoïdes), d'en conclure le rôle joué par la vessie natatoire chez tous les poissons qui en sont pourvus. L'existence ou l'absence d'un conduit pneumatique, l'habitation soit dans un milieu peu profond, tel que les rivières et autres eaux douces, soit dans les abimes de la haute mer, peuvent exercer une influence plus ou moins importante. Pour sentir combien seraient irrationnelles, par rapport à cet organe, les inductions tirées d'un poisson à l'autre, il n'y a qu'à se rappeler les cas où, parmi des espèces très voisines, appartenant au même genre (celui des scombres, par exemple), les unes possèdent une vessie natatoire, tandis que les autres en sont dépourvues.

Il faudra, en réalité, encore bien des recherches avant qu'on soit en droit de regarder comme parfaitement compris le rôle que la vessie natatoire remplit chez les différentes espèces de poissons. Mais de pareilles recherches exigent qu'on puisse suivre, dans des conditions variées, les changements que la vessie natatoire et le gaz contenu dans ce réservoir éprouvent pendant la vie. Les plus importantes de ces conditions sont: 1° la pression à laquelle le corps entier du poisson, et par conséquent aussi la vessie aérienne, est soumis à raison de la colonne d'eau qu'il supporte, et 2° la quantité d'oxygène dissous dans l'eau. Tandis que les variations de pression, occasionnées par la différence de profondeur à laquelle le poisson se trouve, font déjà par elles-mêmes, sans l'intervention d'aucune compression ou dilatation active de la vessie, augmenter ou diminuer le volume de l'air emprisonné, la consommation successive de l'oxygène dissous dans l'eau fera disparaître ce gaz de la vessie. Par cette seconde cause, le volume de la vessie natatoire pourra donc également diminuer, à moins que l'oxygène disparu ne soit remplacé par un volume égal de gaz acide carbonique, ce qui, pour plus d'une raison, est peu probable. D'un autre côté, le volume de la vessie natatoire peut augmenter rien que par la sécrétion, à l'intérieur de

cette poche, de l'excès d'oxygène qui a été introduit dans le sang par la respiration branchiale.

Maintenant, outre ces deux causes principales et positives de variation du volume de l'air contenu dans la vessie natatoire, en existe-t-il encore une troisième? Le poisson possède-t-il le pouvoir de comprimer cet air à volonté, ou de faire cesser, par des contractions volontaires, une compression existant dans l'état passif?

A ces questions nons devons, pour le moment, nous abstenir de répondre.

En effet, l'existence d'appareils musculaires aptes à produire une pareille action, n'oblige pas encore nécessairement d'admettre que cette action est réellement exercée pendant la vie; et en tout état de cause, il n'est pas permis de déduire, du petit nombre de cas où de semblables appareils se rencontrent, que d'autres poissons jouissent du même pouvoir, et que, là où la vessie natatoire ne possède pas de muscles ou n'en possède que de très faibles, la pression exercée par les muscles latéraux des parois abdominales sera suffisante pour produire l'effet supposé.

La question ne pourrait être résolue avec certitude que si l'on avait le moyen de rendre visibles les variations de volume qu'éprouve la vessie natatoire durant la vie de l'animal. Toute compression, due à une contraction musculaire, doit partager le caractère de celle-ci. Une résistance passive est autre chose qu'un mouvement actif. L'air, par exemple, qui est contenu dans une vessie natatoire, se dilatera et se resserrera graduellement et régulièrement, lorsque la hauteur de la colonne d'eau qu'il supporte sera la seule cause du changement effectué. De même, la variation de volume occasionnée par la sécrétion et l'absorption de l'oxygène dans la vessie natatoire, ne peut être qu'une variation lente et continue. Les contractions musculaires, par contre, se font ordinairement d'une manière plus ou moins instantanée. Elles sont le résultat d'un ordre de la volonté. Des changements de volume rapides ne peuvent guère être produits que par elles, et lorsqu'ils ont lieu en outre dans des conditions où l'influence de la différence de

pression est entièrement éliminée, il serait difficile de les attribuer à une autre cause.

Plus haut, j'ai fait mention d'une expérience qui, des 1675, avait été proposée par Robert Boyle pour résoudre la question qui nous occupe. Voici en quoi l'expérience devait consister: "On prendrait un ballon à large col, et après l'avoir rempli d'eau en grande partie, on y introduirait un poisson vivant de taille convenable, c'est-à-dire le plus gros qui puisse y entrer, tel qu'un gardon, une perche, ou quelque autre semblable; ensuite on étirerait le col du ballon de manière à le rendre aussi étroit que possible, et on le remplirait presque entièrement avec de l'eau; le poisson se trouvant alors à une certaine profondeur dans l'eau du verre, si l'on remarque, lorsqu'il descend, que l'eau s'abaisse dans la partie étroite supérieure, on pourra en inférer qu'il se contracte: si, lorsqu'il monte, l'eau s'élève également, on pourra en conclure qu'il se dilate."

J'ignore si cette expérience, proposée par Boyle, a jamais été exécutée par lui ou par quelque autre. Du reste, il ne sera pas nécessaire de montrer en détail que l'expérience, telle qu'elle est décrite par Boyle, était difficilement réalisable. Et même si l'on réussissait à placer un poisson dans un semblable appareil, l'élévation et l'abaissement de l'eau dans la partie rétrécie du col du ballon, selon que le poisson lui-même monte ou descend, prouverait seulement, — ce qui ne sera mis en doute par personne, — que l'air contenu dans la vessie natatoire se contracte lorsque la colonne d'eau qui le presse est plus haute, et qu'il se dilate lorsque cette colonne est plus basse.

Toutefois, l'idée qui sert de base à cette expérience est susceptible d'une application utile, à condition de remplacer le simple ballon de Boyle par un appareil plus composé, qui permette non-seulement de voir mais aussi de mesurer exactement la dilation et la contraction de l'air dans la vessie natatoire, et qui permette en outre de placer à volonté le poisson plus haut ou plus bas dans l'eau, sans que l'appareil cesse d'être clos ou subisse quelque autre changement. Cette dernière condition m'avait d'abord

paru, lorsque je commençai à y réfléchir, la partie la plus difficile du problème. On verra ci-dessous de quelle manière simple il y a été satisfait.

#### Description du physomètre.

L'appareil auquel j'ai donné le nom de physomètre, et qui a été construit sur mes indications par M. H. Olland, fabricant d'instruments à Utrecht, est représenté, au dixième de sa grandeur réelle, sur la planche VIII, fig. 1. A est un grand verre cylindrique, un flacon ordinaire à large col, de 63 centimètres de hauteur et de 20 centim. de diamètre intérieur. Sa capacité totale est d'environ 20 litres. Ce verre repose entre trois arrêts, dont un seul se voit dans la figure, en a, — sur un disque de bois B servant de base, lequel est porté par trois pieds légèrement dirigés en dehors, et dont deux sont pourvus de vis calantes (bb). Le col du flacon a un bord large de 3 centimètres, qui a été dressé à l'émeri, et sur lequel repose un disque circulaire de verre à glace (c), épais de 1 centimètre. Cette grande épaisseur est nécessaire, comme on le comprendra mieux tantôt, pour empêcher autant que possible la flexion du verre sous l'influence de la pression qu'il a à subir.

Pour rendre la jonction parsaite, on enduit les deux surfaces de verre d'un peu de sain-doux ou d'un mélange de cire jaune et d'huile d'olive, et on fixe ensuite solidement la plaque de verre au moyen d'un anneau de fer (d) qu'on place dessus, en interposant un anneau de caoutchouc ou de cuir, qui permet d'exercer une forte pression sur la plaque sans courir le danger de la briser. Cet anneau de fer, dont le diamètre est un peu plus petit que celui de la plaque de verre, est vu par en haut, en d, dans la fig. 2. Il présente trois saillies (eee), placées à des distances égales et pourvues chacune d'un trou. Ces trois

trous servent à relier l'anneau au support, par l'intermédiaire de trois tringles en fer fixées sur ce dernier, et dont seulement deux (gg) sont visibles dans la fig. 1, la troisième étant cachée par le flacon. En posant l'anneau sur la plaque de verre, on a soin que les trous des saillies embrassent les extrémités des tringles. Chacune de ces extrémités est munie d'un filet de vis, et au moyen des écrous f l'anneau, et par suite la plaque de verre, peut être pressé fortement, de manière que l'appareil soit hermétiquement fermé tout le long du bord du flacon.

La plaque de verre présente quatre ouvertures.

L'ouverture du milieu (fig. 2 h) est destinée à recevoir des tubes de jauge en verre de différents calibres, dont la fonction est de mesurer, par le soulèvement ou l'abaissement de la colonne d'eau à leur intérieur, la dilatation ou la contraction du content du flacon. Pour rendre facile la substitution d'un tube à l'autre, chacun d'eux est fixé à une douille en laiton munie d'un filet de vis, qui s'adapte à un écrou du même métal, hermétiquement scellé dans l'ouverture de la plaque de verre.

Les tubes de jauge que j'ai employés jusqu'ici ont un diamètre d'environ 1,5 à 4 millim. Je reviendrai plus loin sur la manière dont on détermine exactement leur section intérieure.

La mesure de la hauteur de l'eau dans le tube se fait à l'aide d'une échelle divisée en millimètres (p), qui se place derrière le tube. Cette échelle est fixée sur un morceau rectangulaire de plomb (fig. 2q), de sorte que, posée sur la plaque de verre, elle a une stabilité suffisante, tout en pouvant être enlevée avec la plus grande facilité lorsque l'appareil doit être rempli.

De chaque côté de l'ouverture du milieu il y a une ouverture latérale (fig. 2 ii). Sur celles-ci sont fixées de petites boîtes en laiton de 3,5 centim. de hauteur, dont la garniture d'étoupes laisse passer les tiges de laiton m et n (fig. 1), qu'on peut y faire monter ou descendre sans que la fermeture cesse d'être hermétique. Ces tiges, tirées d'un même bout de fil de laiton écroui, ont une épaisseur parfaitement égale, de 3,6 millim. En longueur elles mesurent 64 centim., c'est-à-dire un peu plus

que la hauteur du flacon. Chacune d'elles est munie à l'extrémité supérieure d'un bouton à bord crénelé, et à l'extrémité inférieure d'un filet de vis auquel peuvent être adaptés les appareils dont il sera question ci-dessous.

Il est clair que si l'une de ces tiges s'abaisse dans l'eau qui remplit le flacon, et que l'autre s'élève d'une quantité précisément égale, le niveau de l'eau dans le tube de jauge o restera invariable. Ces abaissements et élévations sont mesurés par un index (fig. 1 rr), porté à l'extrémité supérieure de chaque tige et pouvant y tourner horizontalement, lequel index monte et descend avec la tige le long d'une échelle divisée en millimètres (ss). Chacune de ces deux échelles est fixée, comme celle du milieu, sur un pied mobile en plomb (fig. 2 ss), de sorte qu'on peut à volonté les enlever ou les replacer sur la plaque.

Pour faire maintenant que les mouvements des deux tiges soient parfaitement concordants, le bouton de chacune d'elles est muni par en haut d'un petit anneau ou œillet. Ces œillets sont saisis par deux petits crochets, fixés aux extrémités d'un fil de cuivre rouge (tt), lequel passe dans la gorge d'une poulie en zinc u, dont le diamètre est égal à la distance qui sépare les deux tiges. Cette poulie est portée par le cadre en bois vwxy, qui est solidement encastré dans des mortaises du pied en bois sur lequel repose le flacon, et qui est relié en outre, par de petits bras transversaux zz, à deux des tringles en fer. Par suite de ces dispositions, si l'on appuie sur le bouton d'une des tiges, de manière à la faire descendre, l'autre tige montera, — à condition que le fil de cuivre soit bien tendu sur la poulie, — d'une quantité précisément égale.

Si l'on veut employer, comme il est parfois nécessaire, chaque tige séparément, on fait un peu remonter l'une d'elles, jusqu'à ce que le fil ne soit plus tendu, et on dégage alors les crochets des œillets qui les retiennent.

La quatrième ouverture (fig. 1 et 2 en l) de la plaque de verre se trouve au côté tourné vers le spectateur, à 4 centimètres du bord. Elle a un diamètre de 23 millim. C'est par là qu'on verse

l'eau dans le flacon. Elle se ferme par un bouchon en caoutchouc a (fig. 3, à une échelle un peu plus grande que les autres figures), qui présente deux ouvertures. L'une sert à laisser passer un thermomètre (fig. 1 h et fig. 3 b), dont l'échelle est divisée en dixièmes de degrés centésimaux. Dans la seconde ouverture est ajustée une petite baguette de verre (fig. 3 c), qui peut glisser en montant et en descendant, et qui sert à régler la hauteur de la colonne d'eau dans le tube o (fig. 1).

A l'aide du filet de vis que porte le bout inférieur de chacune des tiges m et n (fig. 1), on peut attacher à l'une d'elles une sorte de cage C, destinée à recevoir le poisson. Cette cage consiste en un treillis de mince fil de laiton, dont les mailles ont environ 2 centim. de large. Sa forme est cylindrique. Le diamètre de la cage est de 19 centim., de sorte que, lorsqu'elle se trouve dans le flacon, il reste encore tout autour d'elle un espace d'environ un demi-centimètre. Sa hauteur est de 10 centim. A sa face supérieure elle est munie d'une valve également en treillis, qui peut être relevée pour l'introduction du poisson, et qu'on maintient ensuite fermée au moyen d'une cheville.

Lorsqu'un poisson de taille convenable a été introduit dans la cage, on peut ou bien l'y laisser nager librement, ou bien le forcer, à l'aide de quelques fils traversant la nageoire dorsale et liés au treillis de la valve, à y rester à la même hauteur.

Au lieu de cette cage, d'autres appareils, nécessaires pour l'une on l'autre expérience, peuvent également être vissés au bout inférieur de chacune des tiges. C'est ainsi, par exemple, qu'on peut y fixer la plaque elliptique c fig. 4, destinée à fermer la corbeille a, qui est ouverte par en haut. Cette corbeille, également en treillis de fil de laiton, et lestée au fond par une plaque de plomb, est environ deux fois aussi longue que large; elle a pour destination de recevoir une vessie natatoire pleine d'air. Comme il s'agit ici d'une expérience pouvant être aisément exécutée dans un cours public, je dirai en passant comment on peut faire servir l'appareil à montrer, d'une manière simple et frappante, la dilatation que l'air éprouve par une diminution de pression. La vessie natatoire, ou, à son défaut,

une petite poche en caoutchouc remplie d'air, ayant été introduite dans la corbeille, on dispose celle-ci au fond du flacon, de telle sorte que, lorsque la plaque de verre traversée par les tiges de laiton est appliquée sur le bord du flacon, la plaque de laiton c (fig. 4) vienne se placer juste au-dessus de l'ouverture elliptique de la corbeille, en laissant un espace intermédiaire d'une couple de millimètres. On remplit alors l'appareil d'eau, en s'y prenant comme il sera dit ci-dessous. La vessie natatoire tend naturellement à s'élever dans le liquide, mais elle en est empêchée par la plaque de laiton, contre laquelle l'eau la presse. Vient-on alors à faire exécuter un demi-tour au bouton de la tige, la vessie natatoire, devenue libre, monte immédiatement, et en même temps la dilatation de l'air intérieur détermine une ascension énergique de l'eau dans le tube de jauge. Pour rendre cette ascension visible à distance, on peut verser préalablement sur l'eau du flacon, par l'ouverture centrale qui reçoit le tube de jauge, quelques gouttes d'un liquide de couleur foncée.

Disposition et emploi du physomètre pour les déterminations voluménométriques.

L'appareil qui vient d'être décrit, bien qu'encore assez compliqué, est d'un emploi très simple et très facile. Toutefois, pour en obtenir des résultats méritant confiance, il faut observer plusieurs précautions, qu'il ne sera peut-être pas inutile de mentionner avec quelque détail.

Quoique le physomètre puisse rendre de bons services dans beaucoup d'autres recherches, où il s'agit de mesurer exactement des volumes variables, nous nous bornerons ici essentiellement à son emploi comme instrument destiné à l'étude des changements qui ont lieu dans la vessie natatoire des poissons.

Le première condition, dans toute expérience qu'on peut se proposer de faire avec cet instrument, c'est que la plaque de verre ferme parfaitement l'ouverture du flacon. J'avais cru d'abord que

le but serait atteint par un anneau de caoutchouc placé entre le bord du flacon et la plaque de verre, et soumis à une pression convenable à l'aide de l'anneau de fer d; mais j'ai reconnu que cela ne suffit pas. Le seul moyen efficace consiste dans l'emploi d'une matière grasse, qu'on applique uniformément tout le long du joint, en ayant bien soin que le bord du slacon et la partie correspondante de la plaque de verre soient parsaitement secs, attendu que la moindre gouttelette d'eau occasionne, en s'étendant, un défaut de continuité de la couche grasse. Du reste, ce défaut est facile à reconnaître à travers la plaque de verre après que celle-ci a reçu une pression suffisante, et lorsqu'on le constate, il vaut mieux enlever la plaque de verre pour sécher la place défectueuse et la graisser de nouveau, que d'essayer d'obtenir la fermeture en serrant plus fortement l'anneau de fer au moyen des écrous placés au-dessus des saillies latérales. Cet anneau ne doit proprement servir qu'à maintenir la plaque et à l'empêcher d'être soulevée, au moment où l'on élève une des tiges de cuivre qui la traversent.

Le degré de consistance de la graisse qu'on emploie n'est pas non plus indifférent. Trop de mollesse est moins nuisible que trop de dureté. Le sain-doux ordinaire peut servir aussi longtemps que la température reste au-dessus de 10° C., mais à une température plus basse on doit y ajouter un peu d'huile d'olive. Cette mollesse est surtout nécessaire parce que, autrement, l'adhérence entre la plaque de verre et le bord du flacon devient si forte qu'on a de la peine, à la fin de l'expérience, à les séparer l'un de l'autre. On n'y réussit qu'en faisant glisser la plaque tantôt dans une direction, tantôt dans une autre, jusqu'à ce que l'eau entraînée ait détruit l'adhérence, après quoi la plaque s'enlève facilement.

Lorsque la cage décrite ci-dessus et renfermant le poisson a été vissée à l'une des tiges, et qu'on s'est assuré qu'elle descend librement dans le flacon sans frotter contre sa paroi interne, — ce qu'il est d'ailleurs facile d'obtenir à l'aide d'un petit mouvement imprimé au bouton de la tige, — on met la plaque de verre sur le bord du flacon dans la position que représente la fig. 1, c'est-à-dire

de manière que la ligne des trois ouvertures corresponde aux montants vx et wy du cadre en bois. Cette position est nécessaire pour prévenir toute torsion qui pourrait être communiquée aux tiges, dans leur mouvement ascendant et descendant, par l'intermédiaire du fil de cuivre tt passant sur la poulie u.

Après qu'on a placé sur la plaque l'anneau de caoutchouc ou de cuir et l'anneau en fer, et qu'on a serré ce dernier au moyen des écrous, l'appareil doit être empli d'eau.

Pour exécuter convenablement cette opération; de façon qu'il reste aussi peu d'air que possible attaché sous forme de bulles aux parties internes de l'appareil, et pour éviter aussi de charger l'ouverture de la plaque de verre d'un grand et lourd entonnoir, dont la pression pourrait aisément lui devenir fatale, j'emploie l'entonnoir représenté dans la fig. 5 a, qui a la forme d'un cône oblique, afin de ne pas heurter le tube de jauge o quand on l'introduit dans l'ouverture l, et qui est en même temps assez grand pour recevoir une quantité d'eau considérable. Le col de l'entonnoir a une longueur suffisante pour atteindre le fond du flacon, et sa largeur est telle qu'on peut le faire passer à travers les mailles du treillis de la cage. L'entonnoir est suspendu dans une ouverture de la planchette b, qui glisse le long du montant en bois c et peut être arrêtée par la vis de pression d. Quand on veut procèder à l'emplissage, on commence par faire avancer la base e du support sous le pied du physomètre, assez loin pour que l'ouverture de la planchette se trouve juste au-dessus de l'ouverture de la plaque de verre. C'est seulement alors qu'on met l'entonnoir en place et qu'on verse l'eau dans l'appareil. Il est à peine besoin de dire que l'eau employée doit contenir une proportion suffisante d'oxygène, et que par conséquent l'eau de rivière mérite la préférence.

Une condition essentielle, toutefois, c'est que toute trace d'air libre soit chassée de l'eau qui occupe l'appareil. Si l'introduction de l'eau a été faite avec les soins prescrits, il reste rarement quelques bulles d'air dans les parties profondes du flacon. Lorsqu'on en découvre sur l'un ou l'autre point, il est facile de les détacher et de les

faire monter, en s'aidant d'un fort fil de fer, assez long pour toucher le fond du flacon, et recourbé à angle droit près de l'extrémité, sur une étendue de quelques centimètres. A cette partie recourbée on fixe une petite plume, qui sert en quelque sorte à balayer les bulles d'air.

Mais, quelques soins qu'on ait apportés à l'introduction de l'eau, il reste toujours une certaine quantité d'air sous la plaque de verre. On peut, il est vrai, la réduire à un minimum en donnant à la plaque, au moyen des vis calantes bb, une position bien horizontale; mais presque jamais on ne réussit, par la simple addition d'eau après que l'entonnoir a été enlevé, à expulser l'air complètement. Pour y parvenir, on est obligé d'imprimer à l'appareil, sur ses 'trois pieds, les mouvements convenables pour que les bulles encore existantes arrivent au-dessous de l'ouverture et là s'échappent au dehors. Ici également, la plume attachée à l'extrémité du fil de fer recourbé peut rendre des services. Les mouvements de bascule, dont il est question, n'ont d'ailleurs aucune espèce d'inconvénient, parce qu'ils s'exécutent avant que le tube de jauge et les échelles soient placés sur la plaque de verre, tandis que le flacon lui-même, grâce aux montants de fer gg et aux arrêts a, est si solidement établi sur son pied, qu'il n'a absolument rien à craindre.

La nécessité, toutefois, d'avoir une entière certitude au sujet de l'expulsion complète de l'air, est précisément le motif pour lequel une plaque de verre, qui est transparente, mérite la préférence sur une plaque de cuivre ou de quelque autre métal, à travers laquelle on ne pourrait pas voir s'il reste encore çà ou là des bulles d'air.

L'appareil ayant été ainsi rempli avec les soins convenables, et un des tubes de jauge étant vissé sur l'ouverture centrale, on place dans l'ouverture l le bouchon de caoutchouc a (fig. 3), avec son thermomètre b, mais, pour commencer, sans la baguette de verre c. Par l'ouverture destinée à celle ci, peut alors s'écouler l'eau en excès. Lorsque ensuite on y ajuste la baguette, l'eau monte dans le tube de jauge jusqu'à la hauteur qu'on désire lui donner.

Il n'y a plus, maintenant, qu'à relier les deux tiges mobiles m et n par le fil de cuivre qui passe sur la poulie, et à mettre en place les trois échelles divisées: l'appareil est alors prêt pour l'expérience.

Si, après que le poisson a séjourné quelque temps dans l'eau, on veut laisser écouler celle-ci, pour la remplacer par de l'eau fraîche, cette opération peut s'exécuter sans dérangement de l'appareil, au moyen d'un siphon dont la branche courte descend jusqu'au fond du flacon et qui est soutenu par la même planchette b sur laquelle, lors de l'introduction de l'eau, repose l'entonnoir.

Toutefois, il serait préférable d'adapter au fond du flacon un robinet, parce qu'on aurait ainsi le moyen, non-seulement de vider l'appareil, mais aussi de maintenir le poisson dans un courant continu d'eau fraîche, en la faisant arriver lentement par l'ouverture l de la plaque de verre et la laissant s'écouler par le robinet plus ou moins largement ouvert. Si je n'ai pas jusqu'ici appliqué ce perfectionnement, c'est uniquement par crainte de voir le flacon dont je me sers en ce moment, et que sa grandeur rendrait difficile à remplacer immédiatement, se briser dans l'opération du percement de l'ouverture. 1)

Il va sans dire qu'avant de pouvoir entreprendre, avec chance d'arriver à des résultats de quelque valeur, des expériences à l'aide de cet appareil, la capacité de chacun des tubes jaugeurs, exprimée en unités de longueur par l'échelle divisée en millimètres, doit être déterminée avec précision. Comme d'ailleurs un tube n'a jamais absolument la même largeur en tous ses points, il est nécessaire de répéter cette détermination pour différentes sections. Le mieux est de l'exécuter par des pesées au mercure, liquide dont la densité est exactement connue. Le mercure est introduit successivement jusqu'à différentes hauteurs dans le tube parfaitement sec, et qu'on a, bien entendu, fermé préalablement par en bas au moyen d'un bouchon. Aussi longtemps que le tube n'est pas trop étroit, on parvient sans beaucoup de peine à y verser le

<sup>1)</sup> Cette amélioration a depuis été ajoutée à l'appareil avec un plein succès.

(Note additionnelle de l'auteur.)

mercure par un petit entonnoir à col très effilé, ou par un tube de verre étiré en pointe très déliée; les bulles d'air adhérentes à la paroi sont ensuite éloignées à l'aide d'un fil de fer mince et droit, qu'on fait monter et descendre dans le tube. Mais pour des tubes très étroits, par exemple de 1 millim. de largeur, ce procédé ne réussit plus, et il faut alors trouver un autre moyen. Or il est parfaitement suffisant d'exécuter la détermination en question, avec l'exactitude voulue, pour un seul des tubes. Au moyen de celui-ci, la mesure peut ensuite être reportée en quelque sorte sur l'une des tiges m ou n. Il n'y a, pour cela, qu'à savoir à quelle hauteur l'eau s'élève chaque fois dans le tube de jauge, lorsqu'une des tiges est successivement enfoncée d'une longueur de dix ou de cinq centimètres. Dans mon appareil, chaque longueur de 5 centimètres d'une des tiges correspond à une capacité de 510,6 millim. cub., de sorte que chaque millimètre de longueur équivaut à 10,212 millim. cub. Ceci une fois déterminé, il est facile de trouver aussi pour tout autre tube jaugeur, sans recourir à de nouvelles et laborieuses pesées, le facteur par lequel la hauteur de la colonne d'eau doit être multipliée pour donner le volume de cette colonne et par conséquent la capacité du tube.

Dans les mesures qu'on effectue avec le physomètre, la température de l'eau exerce naturellement une influence perturbatrice. L'appareil entier est un gigantesque thermomètre, et une faible augmentation ou diminution de la température de l'eau qu'il contient produit une ascension ou une dépression considérable de la colonne d'eau dans le tube de jauge. A l'origine, j'avais même craint que cette influence perturbatrice ne fût assez grande pour affecter notablement l'exactitude des déterminations. Mais l'expérience m'a appris que cette crainte n'était pas fondée et qu'avec quelques précautions on pouvait se mettre complétement à l'abri de cette cause d'erreur.

Lorsqu'on a besoin d'une mesure très exacte, comme par exemple pour déterminer, de la manière ci-dessus indiquée, la capacité des tubes de jauge, le mieux est d'attendre jusqu'à ce que l'eau

du flacon ait pris la température de l'air de la chambre, et qu'on n'observe plus d'ascension ni de dépression sensible dans la colonne d'eau. La masse considérable de l'eau est ici elle-même une condition avantageuse, car il en résulte que de légères différences de température ne se communiquent pas vite à l'eau du flacon.

Mais, alors même que la colonne d'eau dans le tube est ascendante ou descendante, on peut, de plus d'une manière, corriger l'erreur qui s'introduit ainsi dans l'observation.

En premier lieu, on y arrive en comparant la marche de la colonne d'eau avec la marche de la colonne de mercure dans le tabe du thermomètre. L'une et l'autre colonne se trouvent, en ce qui concerne la température, sous la même influence, et elles suivent par conséquent une marche semblable, aussi longtemps qu'une variation de température est la seule cause qui fait monter ou descendre l'eau dans le tube de jauge.

Un second moyen consiste en ceci: avant d'exécuter une mesure, on cherche de combien de millimètres l'eau monte ou descend dans le tube en un temps déterminé, par exemple en une minute; notant ensuite la durée qui est nécessaire pour terminer une expérience, on augmente ou diminue la différence trouvée de tout le chemin que la colonne d'eau aurait parcouru dans une durée égale.

Mais le moyen le plus simple et le plus sûr, applicable d'ailleurs dans la grande majorité des cas, c'est d'exécuter chaque fois,
en succession immédiate et dans un espace de temps égal, deux
mesures, l'une après avoir fait monter la cage contenant le poisson
jusqu'à une certaine hauteur, par exemple de 45 centimètres, l'autre
après l'avoir fait redescendre de la même quantité, jusqu'à sa place
primitive. Les deux mesures donneront, par suite de l'influence de
la température, des résultats différents, et qui ne seront, ni l'un
ni l'autre, la valeur vraie; mais l'un est autant au-dessus de cette
valeur que l'autre est au-dessous, de sorte que la moyenne des
deux chiffres peut être considérée comme le résultat exact.

Une seconde influence perturbatrice a sa source dans la pres sion que l'eau exerce contre la face inférieure de la plaque de verre.

ARCHIVES NÉERLANDAISES, T. VII.

En dépit de son épaisseur considérable et de son installation solide, celle-ci fléchit ou se soulève légèrement, ce qui a pour conséquence que l'eau marque un peu trop bas dans le tube de jauge, et cela d'autant plus, que la colonne d'eau dans le tube est plus élevée. Mais cette cause d'erreur peut aussi être facilement évitée. On connaît en effet la grandeur de la force avec laquelle l'eau est pressée contre la plaque de verre. Cette force est égale au poids d'une colonne d'eau ayant pour base la surface interne de la plaque au-dessus du bord du flacon, et pour hauteur la hauteur occupée par l'eau dans le tube. Le poids de cette colonne d'eau se laisses donc calculer, et tout ce qu'il reste à faire, c'est de placer un poids égal sur la plaque, afin de neutraliser la pression de l'eau par une pression contraire.

Toutefois, il est encore plus facile et plus simple de déterminer une fois pour toutes, la grandeur de l'influence que la pression peut exercer, en plaçant des poids sur la plaque de verre, et voyant de combien l'eau s'élève dans le tube par l'effet de cette charge. Il est alors aisé de calculer, pour chaque position de l'eau dans le tube, ce qu'on doit ajouter à la hauteur mesurée de la colonné pour avoir la hauteur vraie. Ainsi, pour l'appareil dont je me sers, j'ai trouvé qu'un poids de 6 kilogrammes, placé sur la plaque de verre, produit un exhaussement de 3 millim. dans l'un des tubes de jauge, et de 6,5 millim. dans un autre plus étroit. Or l'ouverture du flacon mesure 314 centimètres carrés, de sorte que chaque hauteur de 100 millim. de la colonne d'eau dans le tube correspond à 3,14 kilogrammes de pression. Pour trouver la hauteur vraie de la colonne mesurée, il faut donc augmenter celle ci de 1,6 p. c. pour l'un des tubes, et de 3,4 p. c. pour l'autre.

Une fois qu'on connaît la capacité des tubes de jauge employés, les dilatations ou contractions de la vessie natatoire, sous l'influence des pressions variables de la colonne d'eau qui pèse sur le poisson, se laissent exprimer directement en nombres. Mais on peut essayer d'aller encore plus loin et de calculer, au moyen des différences trouvées et en se fondant sur la loi connue

de Boyle, la grandeur du volume de l'air qui est contenu dans la vessie natatoire.

Comme en cette matière, placée en dehors du cercle de mes études ordinaires, je me défiais un peu de mes forces, j'ai invoqué l'assistance de mon ami et collègue M. R. van Rees, dont le savoir et l'obligeance sont déjà venus, en maintes occasions antérieures, au secours de mon inexpérience mathématique. La solution analytique générale du problème, qu'il a bien voulu me communiquer, est la suivante:

#### Soient:

- la distance entre la position la plus basse et la position la plus la la distance metatoire dans l'appareil, distance mesurée par le chemin que les index rr ont parcouru le long des échelles ss;
- b la distance de la vessie natatoire, dans sa position la plus élevée, à l'origine de l'échelle qui sert à mesurer la hauteur de la colonne d'eau dans le tube;
- h<sub>1</sub> la hauteur de la colonne d'eau dans le tube, comptée depuis
  l'origine de l'échelle, lorsque la vessie natatoire se trouve dans
  sa position la plus basse;
- h, la hauteur de la colonne d'eau dans le tube, lorsque la ressie natatoire se trouve dans sa position la plus haute;
  - x l'aire de la section du tube de jauge;
- p la pression atmosphérique, exprimée par la hauteur de la colonne d'eau correspondante;
- $p_1$  la pression sur la vessie natatoire dans sa position la plus basse;
- $p_2$  la pression sur la vessie natatoire dans sa position la plus levée;
- v le volume de l'air dans la vessie natatoire, lorsque celle-ci l'est soumise qu'à la pression atmosphérique;
- $v_1$  le volume de cet air dans la position la plus basse de la ressie natatoire;
- v<sub>2</sub> le volume de l'air dans la position la plus élevée de la vessie natatoire.
  - On admet, dans le calcul, que le volume de l'air est réduit 20\*

à 0° C. ou à quelque autre température constante, et que la pression atmosphérique moyenne est = 760 mm. de mercure ou 10333 mm. d'eau; pour une autre hauteur barométrique, ainsi que pour les différences de pesanteur spécifique de l'eau dans le physomètre, les corrections nécessaires sont introduites.

On a:

$$p_1 = p + a + b + h_1 \dots \dots \dots (1)$$
et
$$p_2 = p + b + h_2 \dots \dots \dots (2)$$

Par conséquent:

$$v_1 : v = p : p_1 \text{ ou } v_1 = \frac{v p}{p_1}$$
 $v_2 : v = p : p_2 \text{ ou } v_2 = \frac{v p}{p_2}$ 

d'où l'on déduit:

$$v_2 - v_1 = v p \left( \frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) = \frac{v p (p_1 - p_2)}{p_1 p_2}.$$

L'accroissement  $v_2 - v_1$  du volume de l'air contenu dans la vessie natatoire est, d'un autre côté, égal au volume de la colonne d'eau soulevée, colonne dont la hauteur est  $= h_2 - h_1$ .

On a donc:

$$\frac{v p (p_1 - p_2)}{p_1 p_2} = k (h_2 - h_1)$$
et
$$v = \frac{k (h_2 - h_1) p_1 p_2}{p (p_1 - p_2)} \dots (3)$$

et

et

De (1) et (2) on tire:

$$p_1 - p_2 = a + h_1 - h_2$$

de sorte que l'équation précédente peut aussi s'écrire ainsi:

$$v = \frac{k(h_2 - h_1) p_1 p_2}{p(a + h_1 - h_2)} \dots \dots (4)$$

La question se posait maintenant de savoir: si le volume de l'air ainsi trouvé par le calcul, en partant de la dilatation observée, s'accorde avec le volume donné par la mesure directe.

Pour soumettre l'exactitude de la méthode à une vérification décisive, je fixai à l'une des tiges en laiton, après avoir éloigné la cage, un verre cylindrique, dans une position renversée, c'est-à-dire l'ouverture tournée en bas. La capacité de ce verre avait été préalablement déterminée avec exactitude, en le pesant rempli jusqu'au bord d'eau distillée. Après réduction de la température de l'air de la chambre à celle de l'eau du physomètre, je trouvai que le volume de l'air dans le verre, à cette dernière température, était de 145,87 centimètres cubes.

Ce verre, qui était parsaitement sec à l'intérieur, sut alors introduit dans le physomètre rempli d'eau presque jusqu'au bord, en
observant la précaution que l'ouverture du verre sût bien horizontale
à l'instant où elle atteignait la surface de l'eau, de manière que
le volume de l'air n'éprouvât aucune diminution. Il va aussi sans
dire que toutes les bulles d'air, même les plus petites, surent
soigneusement chassées de l'appareil par le moyen décrit plus haut.
En relevant la tige qui portait le verre renversé, on avait, au
commencement de l'expérience, amené le sond de celuici à peu de
distance de la face inférieure de la plaque de verre. Une sois
dans l'eau, le verre pouvait y descendre et y monter sans que
de l'air s'en échappât.

Il suffira de communiquer ici une seule série des déterminations faites de cette manière. Le tableau suivant contient les résultats obtenus dans trois ascensions et descentes successives:

	ASC	ENSION.	DESCENTE.			
	Hautenr de la dans le tube m	de jauge, en	Différence.	Hauteur de la dans le tube m	Différence.	
	h <sub>1</sub> .	h,.		h <sub>2</sub> .	h <sub>1</sub> .	
I.	109	231	122	232,5	109	121,5
II.	108	229	121	230	108	122
III.	110	230	120	231	110	121

La distance parcourue par le verre et son contenu d'air dans

une ascension ou une descente, c'est-à-dire a, s'élevait à 200 mm.

La distance de l'ouverture du verre dans sa position la plus élevée jusqu'au zéro de l'échelle, c'est-à-dire b, était de 155 mm.

La hauteur du baromètre était de 763,4 millim.

La densité de l'eau contenue dans le physomètre était de 1,0005.

La valeur du facteur k, pour la partie utilisée du tube, s'élevait à 8,002.

La valeur moyenne de  $h_1$  est 109 millim.; cellle de  $h_2$  s'obtient en ajoutant à la moyenne des plus grandes hauteurs de l'eau dans le tube de jauge, savoir 230,6 mm., la correction 1,9 mm., valeur de l'abaissement subi par la colonne d'eau en raison de l'accroissement de la pression de l'eau contre la face inférieure de la plaque de verre;  $h_2$  devient alors 232,5 mm.

A l'aide de ces données, on trouve par le calcul un volume d'air de 145,6 centim. cub., ce qui ne diffère que très peu du vrai volume de l'air contenu dans le verre.

Toutefois, en exécutant avec le même verre d'autres déterminations, où a variait de 200 à 370 mm., b de 155 à 310 mm., et  $h_2 - h_1$ , de 120 à 246 mm., j'ai reconnu que l'accord entre le volume vrai de l'air et le volume trouvé par le calcul est loin d'être toujours aussi satisfaisant que dans le cas précédent. Les résultats du calcul ont été:

Différence d'avec le volume vrai.

139,76	centim.	cub.		6,11	centim.	cub.		4,2	<b>p.</b> c.	
142,12	n	n		3,74	<b>27</b>	ינ		2,6	"	
143,22	n	ת		2,65	n	n		1,8	n	
143,23	n	"	******	2,64	77	n		1,8	77	
143,54	n	n		2,33	"	n		3,3	77	
145,60	n	n		0,27	77	n		0,2	n	
146,72	**	99	+	0,85	••	•	+	0,6	•	

D'après cela, bien que dans chaque série expérimentale particulière les différences entre les diverses déterminations ne dépassent pas 2 p.c., de sorte que l'erreur probable des chiffres moyens devient réellement très petite, on voit qu'il existe pourtant des écarts assez grands entre les résultats du calcul pour des séries différentes exécutées dans des conditions dissemblables. De pareils écarts n'ont du reste rien d'extraordinaire, si l'on réfléchit que dans les cas cités la dilatation et la contraction de l'air, mesurées par la différence de hauteur de la colonne d'eau dans le tube de jauge, ne s'élevait pas à plus de  $\frac{1}{6}$  à  $\frac{1}{6}$  du volume total de l'air, et que, d'un autre côté, la valeur de k, bien que déterminée avec beaucoup de soin en une dizaine d'endroits du tube de jauge, reste plus incertaine dans les points intermédiaires de l'échelle, pour lesquels elle ne peut être trouvée que par la comparaison des valeurs voisines.

Ce qui est assez singulier toutefois, c'est que, à une exception près, tous les résultats trouvés par le calcul restent au-dessous du volume vrai. En outre, tous les chiffres subiraient encore, dans le cas considéré, une petite réduction, si l'on tenait compte de la tension de la vapeur d'eau. Je n'ai pas pu savoir au juste qu'elle est la cause de cette faiblesse générale des résultats. Il est possible que, en dépit de toutes les précautions prises pour amener le bord du verre au contact de l'eau dans une position parfaitement horizontale, on n'y ait pas complétement réussi, et que par suite un peu d'air se soit échappé.

Le but que j'avais surtout en vue dans la construction de mon instrument, était de le faire servir à des recherches physiologiques. En ce cas, où les observations doivent porter sur de l'air contenu dans des capacités à parois membraneuses, on peut difficilement espérer qu'elles conduiront à une valeur très exacte pour le volume absolu de l'air considéré. Mais on peut au moins apprécier, par des expériences préalables, la grandeur de l'influence

que la paroi de la vessie natatoire exerce sur l'exactitude des résultats.

A cet effet, le volume de la vessie natatoire gonflée d'air d'une grande brème fut déterminé aussi exactement que possible, en pesant un flacon bouché à l'émeri après qu'on y eut introduit la vessie et qu'on eut achevé de le remplir avec de l'eau distillée, et en pesant ensuite ce même flacon une seconde fois, mais seulement rempli d'eau. Comme la pesanteur spécifique de la paroi de la vessie natatoire diffère trop peu de celle de l'eau pour entrer en considération, on peut, dans ce cas, déduire du poids de l'eau déplacée le volume de l'air contenu dans la vessie. Ce volume, après avoir reçu les corrections pour la température et la pression barométrique, fut trouvé égal à 76,403 centimétres cubes.

La vessie natatoire fut alors portée dans la cage du physomètre. Lorsque l'appareil est rempli d'eau, la vessie s'applique d'elle-même contre la valve de la cage et reste invariablement dans cette position. Trois doubles déterminations surent exécutées, en faisant alternativement monter de 45 centim., puis descendre de la même quantité, la cage avec la vessie natatoire. Les hauteurs notées sur l'échelle et les différences qui s'en déduisent se voient dans le tableau suivant:

	AS	CENSION.	DESCENTE.			
	dans le tube	de jauge, en	Différence.	Hauteur de la colonne d'eau dans le tube de jauge, en mm.		
	h <sub>1</sub> .	h <sub>2</sub> .		h <sub>2</sub> .	h <sub>1</sub> .	
I.	12	201	189	201	9	I92
II.	8	195	187	195	4	191
III.	8	193	185	193	1	192

La température de l'eau était lentement décroissante. De là vient que les différences sont un peu plus petites pour l'ascension que pour la descente. La différence moyènne tirée des six

observations s'élève à 189,5 millim. A ce nombre il faut ajouter 2,04 millim. pour la correction rendue nécessaire par la dépression de la colonne d'eau, ce qui fait monter la différence à 191,54 millim. Chaque millimètre répondant à un volume de 8,022 millimètres cubes, la différence des volumes occupés par l'air de la vessie natatoire dans ses deux positions s'élevait donc à 1536 millim. cub., c'est-à-dire à environ 5 du volume total de cet air.

millim. cub., c'est-à-dire à environ 510 du volume total de cet air. A l'aide de la formule donnée pag. 308, et en appliquant les corrections thermométrique et barométrique, on trouva ensuite que cette différence correspondait à un volume d'air de 69,81 centim. cub., ce qui s'écartait de 7,586 centim. cub., ou environ 10 p.c., du volume vrai. Cet écart est plus du double de l'écart le plus grand qui a été observé en opérant sur de l'air limité seulement par de l'eau (p. 310), de sorte qu'on ne peut l'attribuer entièrement ni à des erreurs de la méthode, ni à des erreurs de l'observation. Il n'est d'ailleurs pas difficile de voir que, dans la dilatation et la contraction de l'air de la vessie natatoire, il y a encore une autre cause en jeu que la simple pression de l'air. Le calcul fondé sur la loi de Boyle suppose une dilatation et une contraction entièrement libres. Mais aussitôt que l'air est renfermé dans une membrane, susceptible d'extension et de resserrement, la résistance propre à cette membrane ne saurait rester sans influence. On en a la preuve la plus évidente en soumettant à l'expérience dans le physomètre une vessie natatoire remplie d'air, mais préalablement desséchée. Quoique la mince membrane ne tarde pas longtemps à absorber de l'eau et à devenir flexible, l'ascension et la descente ne donnent lieu d'abord qu'à de très faibles différences de niveau dans l'eau du tube de jauge. Ces différences augmentent peu à peu, mais il faut plusieurs heures avant qu'elles soient redevenues égales à celles que présentait la même vessie lorsqu'elle était encore à l'état frais. L'inertie de la paroi de la vessie natatoire, bien que naturellement réduite à un minimum dans l'état d'imbibition de cette paroi, exerce, même alors, une influence encore assez sensible pour rendre inexact le calcul du volume de l'air, basé sur la différence observée. Néanmoins, on peut en conclure une valeur approchée de ce volume, et si l'on exécutait une série de pareilles déterminations, on réussirait peutêtre, au moins pour les vessies natatoires d'une même espèce de poissons, à trouver un facteur moyen, auquel pourrait être appliqué le nom de coefficient d'inertie. Dans le cas donné, ce facteur serait 1,09. On verra toutefois plus bas, que le volume de la vessie natatoire et même le degré de tension de ses parois exercent aussi de l'influence sur ce facteur.

A la diminution de la dilatation et de la contraction de l'air, occasionnée par l'inertie de la paroi de la vessie natatoire, vient s'ajouter, aussi longtemps que la vessie est encore à sa place dans la cavité du corps, celle qui est la conséquence d'une inertie analogue dans les mouvements de l'enveloppe générale. L'expérience, il est vrai, m'a appris que les différences dues à cette cause sont moins grandes, et qu'elles tombent presque entre les limites des erreurs d'observation. Toutefois, en faisant quelques mesures successives et déduisant les moyennes, on trouve que la vessie natatoire isolée se dilate un peu plus fortement que lorsqu'elle forme partie intégrante du corps. Chez une tanche la différence s'élevait environ à 4 p. c.

Il y encore une autre cause d'erreurs, contre laquelle on doit se tenir en garde. Il peut arriver, en effet, que le canal intestinal du poisson renferme également de l'air, et celui-ci exerce alors naturellement la même action que l'air de la vessie natatoire. De là découle l'obligation, après chaque expérience, d'ouvrir le poisson sous l'eau, afin de s'assurer s'il s'y trouve de l'air quelque part ailleurs que dans la vessie natatoire. Chez les poissons examinés jusqu'ici, je n'ai le plus souvent pas rencontré d'air du tout dans le canal intestinal, et en une couple de cas où j'ai constaté l'existence de quelques bulles, celles-ci étaient si petites qu'elles ne pouvaient avoir une influence sensible sur le résultat de l'expérience.

S'il est vrai, d'après ce qui précède, que la différence de hauteur de la colonne d'eau dans le tube de jauge, observée à la suite de l'ascension ou de la descente du poisson, ne peut faire connaître que d'une manière approchée le volume total de l'air contenu dans la vessie natatoire, cela n'ôte rien de sa valeur à l'instrument pour l'exécution de mesures qui, jouissant chacune d'une exactitude relative, soient comparables entre elles. Effectivement, l'augmentation et la diminution de l'air dans la vessie natatoire, durant la vie, peuvent être suivies avec un assez grand degré d'exactitude. Pour le montrer, il sera bon de communiquer au moins une des séries d'observations que j'ai déjà faites sur différents poissons.

Le 25 Mars, à 11 heures du matin, une tanche pesant 0,125 kilogr., extraite d'un réservoir où elle avait été conservée pendant quelque temps avec d'autres poissons dans l'eau des fossés de la ville, fut placée dans le physomètre, après quoi celui-ci fut rempli d'eau de pompe fraîche. La température de l'eau s'élevait à 10° C., celle de la chambre à 6°, différence qui eut pour effet un abaissement assez rapide de l'eau dans le tube de jauge. De là les écarts considérables que présentèrent d'abord les différences de hauteur de la colonne d'eau, suivant qu'elles correspondaient à l'ascension ou à la descente du poisson, mouvements qui s'exécutaient chaque fois sur une hauteur de 45 centim.

Le tableau suivant (voir à la page 316) contient les observations successives faites pendant trois jours. Chaque millimètre de hauteur de la colonne d'eau dans le tube de jauge correspond à 3,3003 millimètres cubes.

	DE	SCEN'	TE	ASC	CENSI	ON		
TEMPS DE	col. d'eau	 <b>s</b> i		col d'esu	ei		Différence moyenne.	REM ARQUES.
L'OBSERVATION.	Haut. de la dans le		Différence.	Haut, de la	<b>1 1 1 1 1 1 1 1 1 1</b>	Différence.	Différence	
25 Mars, mat., 11 h. III	190 166 184	101 97 116	89 69 68	108 97 112	h <sub>2</sub> 166 145 170	58 48 58	$h_1 - h_1$	Le poisson est lent dans mouvements et la resp tion est irrégulière.
" aprmidi, l h.   II	74 58	11 2	63 56	10	59 53	49 <sub>\}</sub> 52 <sub>\</sub>	52	Presque pas de respira
26 Mars, mat., 11 h. $\begin{cases} I \\ III \end{cases}$	190 107 96	111 34 29	79 73 67	113 33 27	182 96 86	69 63 59	68,3	La respiration s'est rén et le poisson est deven peu plus vif.
" aprmidi, 3 h. $\begin{cases} I \\ II \end{cases}$	79 97	6 30	73 67	33 30	97 94	64) 64)	67	•
" " " 6 h. $\begin{cases} I \\ III \end{cases}$	153 217 205	64 142 138	89 75 67	75 64 136	153 148 205	78) 84) 69	77	
27 Mars, mat., 11 h. III	105 260 254	0 160 157	105 100 97	163 159 155	260 254 246	97 95 91)	97,5	Le poisson respire de ment, mais est applipademi sur le côté, contrar paroi supérieure de la contrar
" aprmidi, 1 h. \\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	181 172 167	80 78 80	101 94 87	78 78 80	172 167 169	96) 89 89	92	Respiration un peuplu pide; le poisson est cou un peu moins sur le côte
" " " " 3 h. ( II	166 157	66 63	100 94	66 63	157 159	91, 96,	95,2	
" " " " 7 h. ) III	105 108 110	2 4 8	103 104 102	1 4 4	99 105 103	98) 101 99)	100,1	La respiration est lente discontinue, le poisson a appliqué par son côté dro contre la paroi supérient de la cage.
28 Mars, mat., 10 h. $\sqrt{\frac{I}{III}}$	153 141 138	77 72 68	76 69 70	70 70 67	141 138 128	71) 68) 61)	<b>6</b> 9	Le poisson est mort per dant la nuit. Il ne s'est per dégagé d'air par la bouch

Après que le poisson eut été ouvert sous l'eau, et qu'on eut ainsi constaté que sauf l'air contenu dans la vessie natatoire il n'y avait pas d'autre air dans le corps, la vessie natatoire fut extraite et introduite séparèment dans le physomètre. On obtint alors les résultats suivants:

	n	ESCENTE.	ASCENSION.			
	Hauteur de la colonne d'eau g dans le tube de jauge, en mm.			Hauteur de l dans le tub	Différence.	
I. II. IV. V. VI. VII. VIII. IX.	h, 218 231 229 230 232 232 241 238 239 240	h, 150 154 157 160 162 163 165 167 167 168 Moyenne	68 77 72 70 70 69 76 71 72 72	h, 142 150 153 156 160 162 163 165 167	h, 217 230 228 230 232 232 238 238 239 240 Moyenne	75 80 75 74 72 70 75 73 72 73

Cette dernière série de déterminations, exécutées l'une immédiatement après l'autre, peut donner en même temps une idée du degré d'exactitude dont elles sont susceptibles. La température de l'eau était lentement croissante, comme on peut le déduire des chiffres du tableau. Si l'on compare, en effet, les hauteurs de la colonne d'eau au commencement et à la fin de l'expérience, on voit que  $h_1$  a augmenté pendant les descentes de 18 millim., et  $h_2$  pendant les ascensions de 23 millim; la moyenne est 20,5. Si l'appareil avait été laissé en repos, la colonne d'eau aurait donc d'elle-même monté de 20,5 millim. Cela fait par conséquent, pour le temps exigé par chacune des vingt déterminations, 1 millim., qui doit être ajouté à la différence obtenue dans la descente, et au contraire retranché de celle qui correspond à l'ascension. Les deux chiffres moyens deviennent alors 72,7 et 72,9, c'est-à dire presque égaux. En dépit de ce qu'il existe encore des écarts assez grands entre les résultats particuliers, les

valeurs moyennes qu'on en tire peuvent donc être considérées comme trés exactes. Pour la dépression du niveau de l'eau il faut ajouter à la différence moyenne 2,5 millim., ce qui l'élève à 75,3 millim.

Le volume de l'air contenu dans la vessie natatoire fut maintenant déterminé d'après la méthode décrite p. 311, et trouvé égal à 14,95 centim. cub. Le calcul par la formule de la pag. 308, donna pour ce même volume 12,37 centim. cub., c'est-à-dire un nombre trop faible de 2,58 centim. cub. Ce que j'ai désigné plus haut sous le nom de coefficient d'inertie, savoir le rapport entre le volume vrai de l'air et le volume calculé, s'élève ici à 1,21, valeur notablement plus grande que celle trouvée dans le premier cas, où le volume de l'air était presque cinq fois plus grand. Cette différence n'est d'ailleurs pas difficile à expliquer. La cause de la lenteur avec laquelle l'équilibre se rétablit siège uniquement dans la paroi de la vessie aérienne. Or, pour des vessies de dimensions différentes, les volumes sont entre eux comme les troisièmes puissances de ces dimensions, et les étendues des parois seulement comme les secondes puissances. On peut donc déjà supposer à priori que le coefficient d'inertie baissera à mesure que la vessie natatoire sera plus grande.

Cette influence de l'inertie des parois de la vessie natatoire, augmentée de celle des parois du corps, se manifeste encore d'une autre manière. On remarque en effet, si l'on considére les différences observées dans la hauteur de la colonne d'eau après une descente, que dans chaque groupe de deux ou trois observations (p. 316) la première donne toujours la valeur la plus forte. Cela s'explique par la circonstance que, pendant un repos de plusieurs heures, l'air a eu le temps de se rapprocher de l'état d'équilibre avec la pression existante, tandis que dans une suite rapide d'observations, le temps nécessaire pour cet effet fait défaut, de sorte que les différences trouvées sont alors nécessairement un peu trop petites.

Finalement, après que la vessie natatoire eut été soigneusement essuyée, le gaz qu'elle contenait fut recueilli dans une cloche divisée, sur le mercure, puis analysé en y introduisant succes-

sivement de l'acide pyrogallique et de la potasse caustique. On reconnut ainsi que tout l'oxygène avait disparu de la vessie natatoire, mais qu'il s'y trouvait, outre l'azote, une quantité relativement considérable d'acide carbonique, savoir 9,4 p.c. Le reste étant de l'azote, l'air renfermé dans la vessie natatoire du poisson mort avait donc la composition suivante:

N 90,6. CO<sup>2</sup> 9,4.

Si nous nous reportons maintenant encore une fois à la série d'observations de la pag. 316, nous pouvons, avec une grande somme de probabilité, nous faire une idée de ce qui a dû se passer dans la vessie natatoire durant le temps que le poisson a vécu dans le physomètre. Pour plus de clarté, nous réduirons les différences trouvées par l'observation à des volumes d'air réels, mais, vu qu'il ne s'agit pas ici d'obtenir une grande exactitude, nous calculerons ces volumes simplement d'après le rapport existant entre les différences trouvées. Or, comme l'air qui à la fin de l'expérience donnait une différence de 69 mm. avait un volume de 14,95 centim. cub., on peut admettre que 1 millim. de différence correspond environ à 0,217 centim. cub. d'air.

Au moment où le poisson, quittant une eau qui est probablement peu convenable pour la respiration des poissons, attendu que les égouts voisins s'y déchargent, venait d'être introduit dans l'appareil, le volume de l'air contenu dans la vessie natatoire s'élevait à 14,105 centim. cub. Le poisson était très lent dans tous ses mouvements et ses opercules branchiaux ne présentaient que des mouvements respiratoires faibles et irréguliers. Il se tenait presque complétement tranquille, mais dans l'attitude verticale. Peu à peu la respiration diminua, de sorte qu'il s'écoulait quelquefois plusieurs minutes sans que les opercules branchiaux montrasssent le plus léger mouvement. Lorsque le poisson eut séjourné deux heures dans l'appareil, sa respiration était présque arrêtée et la quantité de l'air dans la vessie natatoire était descendue à 12,152 centim. cub. Mais, pendant le reste de cette journée, la respiration branchiale commença à se rétablir, et le lendemain,

vingt-quatre heures après l'introduction, la quantité d'air contenue dans la vessie natatoire était déjà remontée à 14,821 centim. cub., pour atteindre, cinq heures plus tard, 16,709 centim. cub. Dans le courant de la nuit, la sécrétion de l'air augmenta encore fortement, de sorte que, le matin suivant, la quantité d'air s'élevait à 21,158 centim. cub. Il en résultait que la pesanteur spécifique du poisson était beaucoup diminuée, tandis que, simultanément, son centre de gravité s'était déplacé par suite du gonflement de la vessie natatoire, attendu que celle-ci ne peut pas se dilater vers le dos, où elle rencontre la colonne vertébrale, mais seulement vers le ventre et les deux côtés. La conséquence de cet état de choses, c'est que le poisson ne pouvait plus conserver son attitude verticale, mais était appliqué, par le côté droit de son corps, contre la paroi supérieure de la cage. Si le poisson s'était trouvé dans un état entièrement normal, de l'air aurait été expulsé de la vessie natatoire par le conduit pneumatique, comme je l'ai vu arriver chez plusieurs autres Cyprins (gardon, brème), ce qui eût de nouveau augmenté la pesanteur spécifique de l'animal. Mais dans le cas présent, cette expulsion de l'air en excès ne se produisit à aucun degré, et, bien que dans le courant de la journée on put constater de petites oscillations dans la quantité de l'air, celle-ci s'était élevée, le soir du troisième jour, à 21,722 centim. cub. Le poisson continuait à se trouver couché sur le côté, en contact avec la paroi supérieure de la cage. La respiration s'était de nouveau beaucoup ralentie, et on pouvait prévoir que bientôt, faute d'oxygène dans l'eau, elle devrait cesser entièrement. Très probablement, toutefois, la sécrétion avait fait pénétrer dans la vessie natatoire une certaine quantité d'oxygène, destinée à repasser dans le sang après la disparition de l'oxygène de l'eau. Pendant la nuit, le poisson mourut. Le lendemain matin il était encore un peu couché sur le côté, mais ne se trouvait plus pressé contre la paroi supérieure de la cage. Le volume de l'air dans la vessie natatoire était redescendu jusqu'à 14,95 centim. cub.; cet air ne contenait pas trace d'oxygène, mais il renfermait environ 10 p.c. d'acide carbonique.

Pour rendre une pareille étude complète, il aurait fallu examiner, avant et après l'expérience, la quantité et la composition de l'air dissous dans l'eau du physomètre; mais, pour le moment, je n'en ai pas eu l'occasion.

Je n'ai aussi cité cette expérience que pour montrer quel genre d'utilité on peut tirer du physomètre dans les recherches physiologiques sur les poissons, et je m'abstiens de communiquer les mesures analogues faites sur quelques autres poissons, parce que je veux attendre que ces déterminations aient été étendues à un plus grand nombre d'espèces et d'individus. J'ai déjà reconnu, en effet, que sous le rapport des résultats fournis par un séjour dans le physomètre; il existe entre les poissons, même entre les individus de la même espèce, des différences assez importantes, qui commandent d'user de beaucoup de prudence quand il s'agit de tirer de ces résultats des conclusions générales.

La question de savoir, si les poissons possédent le pouvoir d'augmenter leur pesanteur spécifique par la compression active de l'air contenu dans la vessie natatoire, doit encore être laissée sans réponse. Un seul des poissons étudiés jusqu'ici, un gardon, m'a donné lieu d'observer de temps en temps une dépression puis une ascension brusque de la colonne d'eau dans le tube de jauge, effet qui ne pouvait être attribué à aucune autre cause qu'à un changement de volume de l'air, déterminé par une action musculaire. Mais ces dépressions et ascensions brusques et irrégulières avaient peu d'amplitude; elles n'allaient pas au-delà de 2 ou 3 millim., et le changement de volume qu'elles annonçaient restait de beaucoup inférieur à celui qui est le résultat de la lente sécrétion et absorption de l'air dans la vessie natatoire.

Chez une perche, l'influence de la respiration sur le niveau de l'eau dans le tube de jauge était très sensible. A chaque mouvement des opercules branchiaux correspondait une petite oscillation de la colonne d'eau dans le tube de jauge, de sorte qu'on pouvait, sans voir le poisson — sur lequel un autre observateur tenait son attention fixée — compter les mouvements respiratoires; et chaque fois que les opercules se soulevaient un peu plus que

vingt-quatre heures après l'introduction, la quant dans la vessie natatoire était déjà remontée cub., pour atteindre, cinq heures plus tard, l'expérience, la quantité et la compeniue. Dans le courant de la nuit, la sécrétion de fortement, de sorte que, le matin suivag vait à 21,158 centim. cub. Il en résultait du poisson était beaucoup diminuée, tag centre de gravité s'était déplacé ? vessie natatoire, attendu que cell le dos, où elle rencontre la cf 2 vers le ventre et les deux cô choses, c'est que le poisson verticale, mais était applique sontre la paroi supérieur, dans un état entièremes f a la vess .. chaque respiration la vessie natatoire ps du poisson. Une étud vu arriver chez plus Leher la question. Si j'ai commu eût de nouveau quement comme preuve de la grande Mais dans le ca pour toute variation de volume qui se se produisit à . ps du poisson soumis à l'expérience. journée on n de besoin de dire que des recherches analogues de l'air, ce' centim. cr delles donnent lieu les poissons peuvent aussi être en cont , l'aide du physomètre, sur d'autres animaux contensat s'était dans leur intérieur. Si l'on avait l'occasion d'introduire dans bient pareil un Nautile vivant, il y aurait espoir d'élucider enfinktione de l'according de l'ac phénomène encore énigmatique de l'ascension et de la descente de ce spimal dans l'eau. Il ne serait pas difficile de disposer l'expérience manière à ce qu'elle donne une réponse catégorique à la question de savoir si c'est l'ancienne explication de Buckland ou la nouvelle de Keferstein qui mérite la préférence 1). Peut-être même arrive rait-on ainsi à reconnaître que ni l'une ni l'autre de ces deux explicat tions n'est exacte, mais que dans l'ascension et la descente du Nautile

<sup>1)</sup> Voir à ce sujet: W. Meigers. Ueber den hydrostatischen Apparat des Nautilus Pompilius, dans Archiv für Naturgeschichte, 36e année, p. 1.

TATION DE VOLUMES VARIABLES D'AIR, ETC.

'otion de l'air, combinées avec le mouvement The complete complete of the constitution of t n guise de rames, jouent un rôle plus Tollo Chulton II and Andrew Charles of the Contract of the Con opression et dilatation mécanique de · la coquille.

3 borne à signaler comme sujet 'age d'observer le Nautile dans

're appliqué le physo-'e dans les poumons avoir respiré un ce moyen des résultats Le épreuve ordinaire, attendu antité d'air, insuffisante pour faire sera non-seulement décelée, mais aussi somètre.

acile de voir que le physomètre peut aussi servir à le phénomène, — déjà observé du reste par MM. Marand et E. Weber, — de la diminution de volume des muscles moment de leur contraction. Les fils polaires d'un appareil induction peuvent être relies aux tiges de cuivre qui pénètrent ens le physomètre.

Townson, Season Season

Enfin, ce n'est pas au seul domaine physiologique qu'est réservé du physomètre; il est aussi appelé à rendre des services 2'investigation de simples phénomènes physiques. Plus haut 298) j'ai déjà décrit une expérience de cours, ayant pour objet de endre sensible à la vue la dilatation de l'air produite par une dininution de la pression. Au lieu d'une vessie natatoire, on peut cette expérience employer tout aussi bien, et même mieux, petit ballon de caoutchouc. Pour les observations suivantes, me suis servi d'un de ces petits ballons qui, remplis d'hydroene, sont devenus un jouet d'enfant. Un semblable ballon, onflé tout juste assez pour que la paroi eût un commencement

d'habitude et laissaient passer un plus grand volume d'eau, cette circonstance était accusée par une ascension et une dépression un peu plus grandes, mais qui ne dépassaient pourtant jamais un demimilimètre. Il va sans dire que ces oscillations régulières et complètement rhythmiques ne pouvaient être observées distinctement que lorsque le poisson se tenait tout à fait tranquille. Quant à la cause de ces petits mouvements ascendants et descendants de la colonne d'eau, c'est un point sur lequel je n'ai pas encore d'opinion arrêtée. Les contractions musculaires, à l'aide desquelles le courant d'eau est dirigé de la bouche sur les branchies, puis expulsé par les fentes des oures, sont trop faibles pour qu'un puisse songer ici à un changement appréciable du volume des muscles. Il est plus probable, ou bien que le choc de l'eau entrante contre la paroi de l pharynx se communique à la cavité abdominale et à la vessit natatoire qui y est renfermée, ou bien que chaque respiration fait un peu monter ou descendre le corps du poisson. Une étude spéciale sera nécessaire pour trancher la question. Si j'ai commu niqué ici le fait, c'est uniquement comme preuve de la grande sensibilité de l'appareil pour toute variation de volume qui se produit dans le corps du poisson soumis à l'expérience.

celles auxquelles donnent lieu les poissons peuvent aussi être faites, à l'aide du physomètre, sur d'autres animaux contenut de l'air dans leur intérieur. Si l'on avait l'occasion d'introduire dans l'appareil un Nautile vivant, il y aurait espoir d'élucider enfin le phénomène encore énigmatique de l'ascension et de la descente de cet animal dans l'eau. Il ne serait pas difficile de disposer l'expérience de manière à ce qu'elle donne une réponse catégorique à la question de savoir si c'est l'ancjenne explication de Buckland ou la nouvelle de Keferstein qui mérite la préférence 1). Peut-être même arriverait-on ainsi à reconnaître que ni l'une ni l'autre de ces deux explications n'est exacte, mais que dans l'ascension et la descente du Nautile

<sup>1)</sup> Voir à ce sujet: W. Meigers. Ueber den hydrostatischen Apparat des Nautilus Pompilius, dans Archiv für Naturgeschichte, 36e année, p. 1.

la sécrétion et la résorption de l'air, combinées avec le mouvement des tentacules employés en guise de rames, jouent un rôle plus important que la simple compression et dilatation mécanique de l'air contenu dans les loges de la coquille.

Mais c'est un point que je me borne à signaler comme sujet d'étude pour celui qui aurait l'avantage d'observer le Nautile dans les régions où il habite.

Une autre recherche à laquelle peut être appliqué le physomètre, c'est celle de la quantité d'air contenue dans les poumons des enfants nouveau-nés qui meurent après avoir respiré un instant. Il est clair qu'on obtiendra par ce moyen des résultats beaucoup plus sûrs que par la simple épreuve ordinaire, attendu que même une très faible quantité d'air, insuffisante pour faire surnager les poumons, sera non-seulement décelée, mais aussi mesurée par le physomètre.

Il est facile de voir que le physomètre peut aussi servir à montrer le phénomène, — déjà observé du reste par MM. Marchand et E. Weber, — de la diminution de volume des muscles au moment de leur contraction. Les fils polaires d'un appareil d'induction peuvent être reliés aux tiges de cuivre qui pénètrent dans le physomètre.

Enfin, ce n'est pas au seul domaine physiologique qu'est réservé l'emploi du physomètre; il est aussi appelé à rendre des services dans l'investigation de simples phénomènes physiques. Plus haut (p. 298) j'ai déjà décrit une expérience de cours, ayant pour objet de rendre sensible à la vue la dilatation de l'air produite par une diminution de la pression. Au lieu d'une vessie natatoire, on peut dans cette expérience employer tout aussi bien, et même mieux, un petit ballon de caoutchouc. Pour les observations suivantes, je me suis servi d'un de ces petits ballons qui, remplis d'hydrogène, sont devenus un jouet d'enfant. Un semblable ballon, gonflé tout juste assez pour que la paroi eût un commencement

de tension, fut assujetti à l'aide d'un fil au fond de la cage, après quoi on opéra sur lui comme on l'avait fait sur la vessie natatoire dont il est question à la pag. 310. Dix doubles déterminations successives, pour lesquelles on fit usage du même tube de jauge que dans les expériences antérieures, et où la distance parcourue dans chaque ascension ou descente était aussi de 45 centimètres, donnèrent les résultats suivants:

	ASCENSION.				DESCENT	E.	
	h ,	h,	h,h,	h.	h,	$h_3-h_1$	
I.	18	134	116	134	18	116	
II.	18	134	116	134	18	116	
III.	18	136	118	136	20	116	
IV.	20	137	117	137	21	116	
v.	21	138	117	138	22	116	
VI.	22	139	117	139	23	116	
VII.	23	140	117	140	24	116	
VIII.	24	141	117	141	24	117	
IX.	24	141	117	141	25	118	
X.	25	142	117	142	25	. 117	
1	M oyenne 116,9						

La moyenne des différences obtenues pour l'ascension et pour la descente est de 116,65 millim., ce qui équivaut à 0,9451 centim. cub.

Il est intéressant de voir combien la dilatation et la contraction de l'air sont plus régulières dans le ballon de caoutchouc que dans la vessie natatoire. Une seule observation avec le ballon de caoutchouc est évidemment aussi exacte que la moyenne d'une dizaine d'observations avec une vessie natatoire.

Le volume de l'air fut de nouveau déterminé de la manière décrite précédemment (p. 312); il s'élevait, à la température de l'eau du physomètre, à 39,16 centim. cub.

Le calcul d'après la formule de la page 308 ne donnait au con traire pour v que 31,55 centim. cub., valeur qui est au volume réel dans le rapport de 1:1,24. La paroi de caoutchouc exerce

donc par sa résistance une influence du même genre que celle de la paroi de la vessie natatoire.

Pour savoir si cette résistance change quand la paroi est plus fortement tendue, je soufflai dans le même ballon une plus grande quantité d'air. La pesée apprit que cette quantité s'élevait à 178,83 centim. cub., c'est-à-dire qu'elle était quatre fois et demie aussi grande que dans le premier cas. L'expérience dans le physomètre fournit, pour une ascension et une descente de 41 centim., les résultats suivants:

ASCENSION.					DESCENT	E.
	h,	h.	$h_1-h_1$	h,	h,	$h_i-h_i$
I.	3	245	242	245	3,5	241,5
II.	3,5	245	241,5	245	3,5	241,5
III.	3,5	243,5	240	243	3,5	240
IV.	3,5	243,5	240	243,5	3,5	240
V.	3,5	243,5	<b>24</b> 0 °	243,5	3,5	240

Avec ces éléments, on trouve pour le volume calculé de l'air 131,09 centim. cub, ce qui est au volume vrai comme 1:1,37.

Il résulte donc de cette expérience que, lorsque la tension de la paroi augmente, la résistance croît dans une proportion notable. Très probablement, la même chose arrive aussi pour la vessie natatoire.

Mais, comme nous l'ont appris les expériences déjà anciennes de Wertheim 1), le caoutchouc lui-même augmente de volume quand on l'étire. Il est impossible d'attribuer une grande exactitude à la manière dont M. Wertheim a exécuté ses déterminations, savoir, au moyen de mesures prises avec un compas d'épaisseur qui donnait les dixièmes du millimètre. Récemment, des expériences analogues ont été faites par M. Emilie Villari 2), qui a employé

<sup>1)</sup> G. Wertheim, Mémoires de physique mécanique, Paris, 1848; Ann. de chim. et de phys., 3e sér., t. XXII.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Communiquées, d'après le Nuovo Cimento, dans Les Mondes, t. XXV, p. 310.

une méthode meilleure, consistant a déterminer la pesanteur spécifique de la même bande de caoutchouc à l'état fortement étiré et à l'état non étiré. Tout ce qu'on pourrait objecter à cette méthode, c'est la possibilité qu'il se forme dans le caoutchouc de petites fissures microscopiques où l'air pénétre, et que là soit la cause de la diminution du poids spécifique.

Avec le physomètre, cet accroissement de volume du caoutchouc se laisse démontrer et mesurer directement. L'expérience suivante ne peut être considérée que comme préliminaire; elle suffit toutefois pour notre but actuel.

Sur le fond du flacon fut placé un poids de 3 kilogrammes. Au moyen d'un crochet de fer on relia à ce poids deux anneaux de caoutchouc vulcanisé, que saisissait, au côté opposé, un second crochet, vissé à l'extrémité inférieure d'une des tiges en laiton Préalablement, on avait déterminé aussi exactement que possible, par des mesures prises en une dizaine d'endroits différents, avec un compas qui donnait les cinquantièmes du millimètre, le diamètre et l'épaisseur des anneaux de caoutchouc, et à l'aide de ces éléments on avait calculé leur volume. Celui-ci s'élevait à 5506,88 millim. cub. Après que l'appareil eut été rempli d'eau, en observant toutes les précautions nécessaires (pag. 301) pour chasser jusqu'aux moindres bulles d'air, on y plaça un tube de jauge dont chaque millimètre de longueur correspondait à un volume de 3,003 millim. cub. Par l'abaissement de la seconde tige, la première fut alors soulevée jusqu'à ce que le poids, qui y était rattaché par l'intermédiaire du caoutchouc, eût quitté le fond du flacon et restât librement suspendu dans l'eau. Par l'effet de cette manœuvre, la colonne d'eau dans le tube de jauge monta précisément de 5 millimètres. Lorsqu'on faisait cesser la traction et que l'état primitif se trouvait rétabli, la colonne d'eau redescendait aussi à sa hauteur initiale. L'opération fut répétée plusieurs fois, et toujours avec le même résultat. La température de l'eau resta, pendant la durée de l'expérience, parfaitement constante, ce qui est naturellement une condition avantageuse pour les observations de cette espèce. D'après les chiffres communiques, la dilatation subie par le caoutchouc à la suite de la traction s'élevait donc, dans le cas actuel, à 16,5015 millim. cub., c'est-à-dire à 0,003 ou  $\frac{1}{3}$  du volume originel. Par une traction plus forte, exercée à l'aide de poids plus pesants, on obtiendrait sans doute une dilatation encore plus considérable, tandis que, d'un autre côté, la mesure gagnerait aussi en exactitude par l'emploi de tubes de jauge encore plus fins. Il serait très facile, par cette méthode, de déterminer les dilatations correspondant aux différentes charges. Si l'on voulait mesurer en outre l'allongement, il conviendrait de substituer aux anneaux en caoutchouc des lanières plates de la même matière. L'allongement pourrait alors être mesuré par le chemin que l'index de la tige parcourt le long d'une des échelles divisées qui se trouvent sur la plaque de verre.

Par ce qui précède, je n'ai eu d'autre but que de signaler différents cas où le nouvel instrument peut rendre des services, et d'éclaircir ces applications par quelques exemples.

UTRECHT, 2 A vril 1872.

# DE L'ACTION DU COURANT CONSTANT SUR LE NERF VAGUE,

PAR

#### F. C. DONDERS.

1. Introduction. Dans un travail antérieur j'ai déterminé l'influence qu'exerce sur le nerf vague une décharge unique d'induction, et, comme contre-partie de la "courbe des secousses" du muscle, j'ai pu construire une courbe du phénomène de ralentissement 1).

Aujourd'hui je viens d'étudier l'effet que produit snr ce même nerf le courant constant.

M. Pflüger a démontré qu'un courant constant partage immédiatement le nerf en deux régions. Il a trouvé l'excitabilité augmentée à la catode, diminuée à l'anode. Ces modifications, qui s'effacent insensiblement à mesure qu'on s'éloigne des pôles, se rencontrent, entre ces deux points, en un plan indifférent ou neutre, le plan de séparation des deux régions, lequel est d'autant plus rapproché de la catode que le courant est plus fort et persiste pendant plus longtemps. M. Pflüger a donné le nom de catélectrotone à l'état d'excitabilité exaltée qui règne dans la région de la catode, et celui d'anélectrotone à l'état d'excitabilité déprimée qui existe dans la région de l'anode.

<sup>1)</sup> Onderzoekingen gedaan in het physiologisch laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool, T. II, p. 304.

Combinée avec ces résultats, la "loi des secousses," due au même savant, a conduit à cette hypothèse importante: que la contraction de fermeture dépend de l'établissement de l'état catélectrotonique, la contraction d'ouverture de la disparition de l'état anélectrotonique.

Cette hypothèse permet, en effet, de rendre un compte satisfaisant de tous les phénomènes. Pour expliquer comment il se fait qu'avec des courants faibles la fermeture du circuit donne lieu à une contraction, tandis que l'ouverture n'en provoque pas, il suffit d'admettre que la production du catélectrotone agit plus fortement que la disparition de l'anélectrotone; pour faire comprendre, d'un autre côté, qu'avec des courants intenses aucune contraction n'est déterminée par F 1, ni par O 1, il suffit d'invoquer, pour F \(\frac{1}{2}\), la résistance du bout anélectrotonique, pour 0 1, celle du bout catélectrotonique dans sa modification négative, qui suit immédiatement, ainsi que l'a montré M. Obernier, la rupture du circuit. Avec des courants d'intensité moyenne, pour lesquels l'excitation due à la rupture est suffisamment forte et les résistances suffisamment faibles, l'ouverture et la fermeture pourront alors donner lieu, aussi bien en cas de 1 que de 1, à me contraction.

M. de Bezold <sup>1</sup>) ayant depuis lors prouvé que le temps, écoulé entre le moment de fermeture ou d'ouverture et le début de la contraction, correspond exactement à la distance plus ou moins grande qui sépare le muscle de l'endroit où, selon les idées de M. Pflüger <sup>2</sup>), l'onde doit prendre naissance dans chaque cas particulier, on put regarder la théorie de ce savant comme bien établie pour ce qui concerne les nerfs moteurs de la grenouille. Mais s'appliquait-elle aussi à d'autres nerfs? S'appliquait-elle aux animaux à sang chaud?

Pour les nerfs sensitifs, M. Pflüger n'avait pas réussi à donner une démonstration compléte. Quant aux animaux à sang chaud,

¹) Untersuchungen über die electrische Erregung der Nerven und Muskeln, Leipzig, 1861.

<sup>2)</sup> Pflüger, Untersuchungen aus dem physiol. Laboratorium in Bonn, 1865, p. 144.

ils avaient bien été le sujet d'expériences répétées, et même chez l'homme vivant on avait constaté au moins le changement de l'excitabilité du nerf au voisinage des électrodes <sup>1</sup>); mais des recherches systématiques restaient encore à faire.

Fig. 1. \_

Ces raisons seules m'engageaient déjà à étudier à ce point de vue, avec des courants d'intensité différente, chez un animal à sang chaud, un nerf à fonctions toutes spéciales. En outre, on pouvait espèrer que l'exactitude avec laquelle se laissent enregistrer les effets de l'irritation du nerf vague permettrait de construire des courbes en fonction de l'intensité du courant, tant à l'ouverture qu'à la fermeture, et aussi bien pour le courant ascendant que pour le courant descendant. Cette attente n'a pas été trompée.

2. Méthode. Les animaux soumis à l'expérience ont été choisis de façon que, par la simple application du coussin d'air (stéthoscope de M. König, employé par M. Marey, simplifié) à l'extérieur sur la région cardiaque préalablement rasée, les pulsations du cœur se laissassent enregistrer sur le cylindre tournant, en accusant nettement le commencement de la contraction ventriculaire. Dans la fig. 1, H donne la courbe des contractions du cœur, S les mouvements chronoscopiques d'un diapason exécutant 15 vibrations par seconde, V l'instant d'ouverture et de fermeture du courant constant qui agit sur le nerf. Cette ouverture et cette fermeture du courant étaient produites chaque fois de la même manière et avec la même vitesse, savoir, en rompant ou établissant le contact entre des pointes de platine amalgamées et du mercure. L'instant de la fermeture se trouve en i, au

milieu de la petite ligne qui monte presque verticalement. Une petite ligne descendante indique l'instant de l'ouverture.

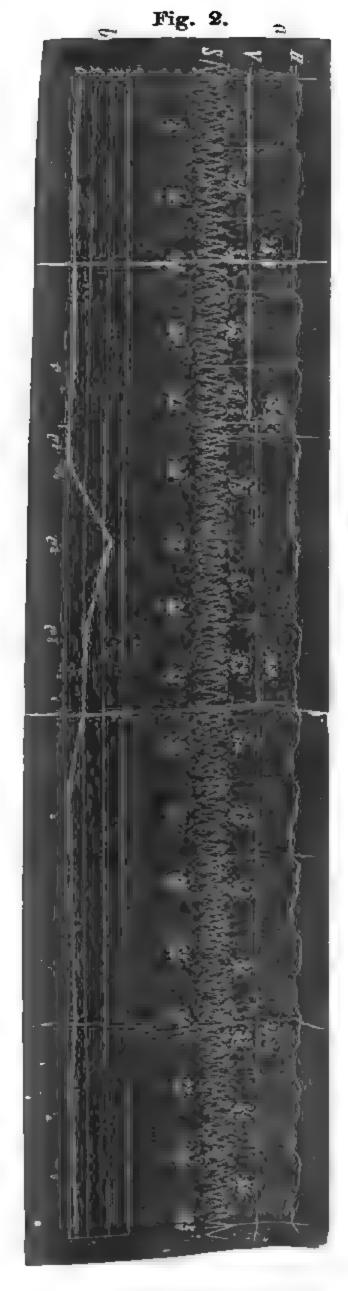
<sup>1)</sup> W. Erb, Deutsches Archiv für klin. Medicin, 1867, III, p. 513.

Ces instants sont enregistrés avec une précision plus que suffisante, sans que le courant principal ait lui-même à exécuter le travail nécessaire à cet effet: le ressort porteur des pointes de platine accomplit en 0,0104 seconde le mouvement descendant qui ferme le circuit, et en 0,0092 sec. le mouvement qui ouvre le circuit.

Le nerf repose sur des électrodes non polarisables, ordinairement dans une capacité humide. A cause de leur construction spéciale, les électrodes et la capacité humide méritent de trouver ici une courte description, accompagnée d'une figure. Les électrodes, représentées Pl. IX, fig. 1, en grandeur naturelle, se composent d'un petit tube de verre à paroi épaisse, dont l'extrémité inférieure, effilée et recourbée, a été percée dans sa concavité, au moyen d'une lime, d'un trou ovale communiquant avec l'intérieur du tube; cette extrémité inférienre présente ainsi à peu près la forme d'un petit sabot. Par la large ouverture de l'extrémité supérieure, on laisse tomber un petit fragment d'argile purifiée par la lévigation et pétrie ensuite avec une dissolution de chlorure de sodium renfermant 1 de sel sur 200 d'eau; à l'aide d'une baguette de zinc, on enfonce cette argile jusque dans l'ouverture du petit sabot de verre, où elle doit remplir toute la partie t enlevée par la lime. On verse alors dans le tube quelques gouttes d'une dissolution concentrée de sulfate de zinc, et on y introduit une petite tige de zinc, dont la partie inférieure amalgamée z plonge dans le liquide, en restant à 1 mm. de distance du tampon d'argile, tandis que le reste z, recouvert de vernis, est rabattu au dehors en une petite plaque décapée p, que la vis s presse sur l'anneau de laiton en même temps que le fil d qui va à la pile ou à la bobine. Les électrodes étant ainsi construites, on en accouple deux au moyen d'une donble charnière mobile v, et à l'aide de la vis s' on les fixe dans une position telle, que les petits sabots portant le nerf se trouvent à la distance voulue l'un de l'autre. De la même manière, on peut aussi assembler solidement, à toutes les distances qu'on désire, un plus grand nombre de ces électrodes, quatre par exemple, et appliquer ainsi simultanément, en des points déterminés, un courant polarisant et un courant irritant,

ou alternativement deux courants irritants, l'un plus haut, l'autre plus bas. Les quatre électrodes sont alors faciles à tenir à la main, par les charnières; on peut aussi les réunir et les serrer dans une pince à vis, comme le représente la figure 2, et dans ce cas on parvient aisèment, même sans les charnières, à donner la position convenable à chaque électrode.

Dans la figure 2, dessinée à mi-grandeur, les quatre électrodes (e, e, e', e') pénètrent dans la capacité humide R, qui consiste en un gros tube de verre, long d'environ 9 centimètres, et fixé par la bande de cuivre b, qui l'embrasse inférieurement, à la pince k. Pour construire cet appareil, on prend un cylindre de verre fermé aux deux bouts, et on l'use sur la meule suivant les côtés supérieur et intérieur, de façon à y pratiquer deux ouvertures en forme de larges fentes longitudinales. Par la fente supérieure o, que la figure montre découverte, on voit les extrémités inférieures des quatre électrodes, avec le nerf n qu'elles soutiennent et qui se rend au dehors par l'échancrure u partant de la fente. Lorsqu'il a été introduit un peu de liquide dans la capacité, et que le nerf a été placé avec soin sur les électrodes, on recouvre cette fente supérieure d'une lame de verre p, qui est suspendue par un fil à la plaque de cuivre. L'autre fente o' est tournée vers les électrodes, auxquelles elle donne accès dans la chambre humide. Elle est couverte d'une mince lame de caoutchouc, incisée au milieu sur toute sa longueur, et ayant en outre un grand nombre de petites incisions perpendiculaires à la première. Grâce aux fentes ainsi formées, on peut introduire les électrodes et les faire mouvoir à droite ou à gauche: la plaque de caoutchouc s'y adapte chaque fois assez bien pour qu'il n'y ait que peu de communication avec l'air extérieur et que la chambre soit réellement une chambre humide. Dans la disposition des électrodes choisie pour la figure, e e représentent deux électrodes polarisantes, par lesquelles passe un courant constant, tandis que e' e' servent à étudier l'excitabilité du nerf à proximité d'une des électrodes polarisantes, qui, par l'inversion du courant, peut être transformée alternativement en anode et en catode. Les électrodes



e' e' différent de e e en ce que les petites tiges de zinc amalgamées sont simplement prolongées et recourbées à leur extrémité inférieure en crochets propres à supporter le nerf. J'ai quelquefois employé ces électrodes polarisables pour appliquer une décharge d'induction unique au voisinage immédiat de l'anode ou de la catode: lorsqu'on peut rester à une distance un peu plus grande, il y a moyen de placer une seconde paire d'électrodes non polarisables, celles-ci n'ayant pas une largeur beaucoup plus grande.

La pince porte au côté inférieur un genou, qui est uni, également par une articulation sphérique, avec la pince k' d'un petit support. La double articulation sphérique et la pince satisfont ici mieux que les fils de plomb de M. Marey. Avec leur aide, il est très facile de donner à la chambre humide la position convenable pour qu'on puisse placer sur les électrodes un des nerfs vagues ou bien tous les deux. Il faut avoir soin seulement de préparer les nerfs sur une bonne longueur et de les couper assez haut, au moins si on veut les étendre sur 4 électrodes.

3. L'action ralentissante du courant constant; considérations générales et mode de calcul. Chez le lapin les périodes ont une durée si égale, surtout après la section des deux nerfs vagues, qu'un accroissement de 0,2 vibration, c'est-à-

dire de 715 de seconde, peut être regardé comme dépendant de l'irritation. Par une seule décharge d'induction on peut déjà obtenir, dans des conditions favorables, un allongément considérable, au sujet duquel j'ai donné un grand nombre de courbes représentatives dans mon travail antérieur. Or, le même effet est produit quand on ouvre ou ferme un courant constant. C'est ce que montrent le tracé a, fig. 2, et la courbe b construite d'après ce tracé. H est la ligne des pulsations cardiaques enregistrées; en i, sur la ligne V, tombe la fermeture d'un courant descendant. On voit que les périodes qui viennent après cet instant sont allongées. La durée exacte, telle qu'elle résulte des mesures, se lit au-dessous de chaque période, et on a marqué en outre la durée totale des cinq périodes qui précèdent l'allongement, ainsi que celle des deux séries suivantes de cinq périodes.

On se rendra aisément compte de la manière dont la courbe b a été déduite du tracé a. Le moment de l'irritation correspond au petit trait vertical qui traverse l'abscisse; c,  $c^1$ ,  $c^2$ , etc. sont les moments des pulsations du cœur;  $c^1$  vient encore à temps;  $c^2$  vient trop tard, et la hauteur des ordonnées représente, en vibrations égales à celles qui mesurent le temps sur l'abscisse, l'allongement des périodes. La suite des points marquès sur la courbe continue à donner les moments des pulsations.

a. Durée de la période latente. Cette durée est le temps dont l'irritation doit précéder une pulsation cardiaque pour que celle-ci s'en trouve allongée d'une manière appréciable. Dans les expériences où j'appliquais la décharge d'induction, la durée en question s'élevait, chez le lapin, à de seconde, — ce qui veut dire qu'une pulsation, qui doit se produire en moins de de seconde après l'irritation, n'est pas affectée par celle-ci et vient encore à son temps normal. J'ai aussi fait connaître, antérieurement, comment cette durée se déduit des observations. Pour le répéter en peu de mots, chaque irritation donne un maximum pour l'action latente là où aurait dû arriver la pulsation retardée, et en général aussi un minimum là où après l'irritation une pulsation est encore venue à temps. En prenant, dans une série entière, le plus petit maximum et le plus

grand minimum, la moyenne de ces deux valeurs pourra être considérée comme la durée de la période latente. J'ai trouvé cette durée plus courte que celle de la période; pour cette raison, la première pulsation postérieure à l'irritation peut déjà être en retard, de sorte qu'alors le minimum fait défaut. Sur les figures, la fin de l'action latente, c'est-à-dire le commencement de l'action manifeste de la série à laquelle elles appartiennent, est indiquée par la lettre m.

Dans 14 séries d'expériences, exécutées sur 8 lapins, j'ai déterminé la durée de la période latente.

En ne tenant compte que des premières séries de chaque lapin 1), cette durée s'élevait à 2,92 vibrations = 0,195 (presque  $\frac{1}{2}$ ) de seconde; elle était donc un peu supérieure à ce que j'avais trouvé en opérant avec une seule décharge d'induction. La différence peut dépendre en partie de la durée un peu plus longue des périodes, égale en moyenne à 3,52 vibrations, et elle peut aussi tenir en partie à ce que, pour certains modes d'irritation, les effets sont plus faibles et par suite reconnaissables seulement un peu plus tard. La preuve que cette dernière circonstance doit être prise en considération, c'est que, dans le même ordre où les effets maxima sont plus grands, les périodes latentes deviennent plus courtes: pour  $0 \downarrow = 3,35$ , pour  $F \uparrow 3,1$ , pour  $O \uparrow 2,95$ , pour  $F \downarrow 2,8$  vibrations.

b. La marche de l'action de ralentissement, soit en cas d'ouver ture, soit en cas de fermeture du courant constant, est en général semblable à celle qu'on observe après l'irritation par une décharge d'induction isolée. Le retard concerne en majeure partie les deux premières périodes qui suivent l'action latente, et, 5 périodes après celle-ci, il est toujours réduit à un minimum. La différence de durée entre ce groupe de cinq périodes et celui qui précède la période latente a été prise comme mesure de l'action ralentissante. Dans la fig. 2, sa valeur est de 30,9—25,9 = 5 vibrations, dont 7,5 — 5,2 = 2,3 pour la première période et 6,3 — 5,2 = 1,1

<sup>1)</sup> J'en ai agi ainsi parce que dans les séries suivantes (par suite du refroidissement de l'animal?) les périodes des pulsations et la période latente présentaient (ainsi qu'il sera montré ailleurs) des allongements non proportionnels.

pour la seconde, — par conséquent 3,4, c'est-à-dire plus des  $\frac{2}{3}$  du retard total du groupe, pour ces deux périodes. En général, c'est la première période qui s'allonge le plus, mais il n'est pas rare non plus que ce soit la seconde. Cela dépend du moment où arrive l'irritation: lorsqu'une pulsation doit avoir lieu presque immédiatement après la période latente, cette pulsation n'éprouve qu'un faible retard, et le plus grand accroissement de durée tombe alors sur la seconde période.' Le léger retard, qui reste après la première série de cinq périodes, persiste encore pendant tout un temps, quoique ce temps ne soit certainement pas plus long, mais plutôt un peu plus court, que dans le cas d'irritation par une décharge d'induction 1). Lorsque la première période après l'action latente est fortement allongée, la troisième ou la quatrième est ordinairement un peu raccourcie: toutefois, dans les présentes recherches, la courbe ne s'est pas abaissée aussi souvent au-dessous de l'abscisse que dans celles où l'irritation était produite par une décharge d'induction.

4. Effets de la différence de direction et d'intensité du courant, mis en évidence par quelques expériences régulières.

Lapin 1. Battements du cœur faciles à enregistrer. Les deux nerfs vagues préparés sur une bonne longueur et coupés très haut.

Feuille I. Immédiatement après la section, les deux ners vagues sont mis dans la chambre humide sur une paire d'électrodes non polarisables. La distance mutuelle des électrodes est de 12 mm.; les extrémités des ners dépassent de la même quantité l'électrode supérieure.

¹) Voyez: Onderz. gedaan in het physiol. lab. der Utrechtsche Hoogeschool, II, p. 305.

	Irritation		Durée, en quinzièmes de seconde,				
Tours.				de 5 p	ériodes '	retard.	Obser- vations.
T	mode	mode sur		a. avant l'irritation.	b. après l'irritation.	b—a.	Valuons.
1	courant	$\downarrow \mathbf{F}$	les	15	16,5	1,5	
	constant 1 él. de Gr.	0	deux n. vagues	15,1	16,2	1,1	
2		$\uparrow \mathbf{F}$		15,1	16,7	1,6	
		0		15	15,4	0,4	
3		↑F		14,9	16,2	1,3	
		0		15,1	15,5	0,4	
4	,	↓F		15	16	1	
		0		15,3	15,7	0,4	
5	id. id.	↓F	id. id.	15	16,3	1,3	
	2 élém.	0		15	15,9	0,9	
6		<b>↑F</b>		14,9	15,9	1	
		0		15,2	15,8	0,6	
7		<b>      F</b>		14,9	16,2	1,3	
		0		15,1	15,8	0,7	
8		↓F		14,9	16,7	1,8	1
		0		15,3	16,1	0,8	
9			• • • • • • •	•			sans irritation
10	id. id. 4 élém.	↓ <b>F</b>	id.id.		17,4	2,4	
	1 010	0		15,3	15,6	0,3	
11		↑F		15,1	15,3	0,2	
4 =		0		15,4	16,5	1,1	
12				•			exp. manquée.
13		<b>† F</b>		15,3	18,1	2,8	
14		0		15,4	16	0,6	sans irritation

- 2. L'effet ralentissant de la fermeture n'était quelquesois pas encore entièrement épuisé au moment où l'on ouvrait de nouveau le circuit. La durée des cinq périodes qui précèdent l'irritation ou Archives Néerlandaises, T. VII.

#### 338 F. C. DONDERS. DE L'ACTION DU COURANT CONSTANT, ETC.

plutôt l'action manifeste, varie de 14,9 à 15,4. Cette différence n'est pas grande: elle ne dépasse que de 0,1 vibration celles que fournit le tour 9, où toute espèce d'irritation faisait défaut. Néanmoins, on peut se convainere par l'inspection du tableau, que la durée des 5 périodes avant l'ouverture était en moyenne un peu plus longue que celle avant la fermeture, — laquelle fermeture était toujours précèdée d'un intervalle plus grand, de 1 minute au moins. Il en résulte que l'effet raientissant de l'ouverture peut être évalué un peu trop bas, en ce sens que, sans l'ouverture, la première sèrie suivante de 5 périodes se serait encore un peu raccourcie. Cette cause d'erreur se répète fréquemment. Si j'avais voulu l'éviter tout à fait, je serais tombé dans l'inconvénient d'épuiser trop vite le nerf par une fermeture prolongée.

3. Les effets de retard, lesquels j'avais spécialement en vue, sont les suivants:

	1 GROVE.		2 GRO	V E.	4 GROVE.		
	retard.	moy.	retard.	moy.	retard.	moy.	
↓F	1,5, 1	1,25	1,3, 1,8	1,55	2,4, 2,8	2,6	
0	1,1, 1,4	1,25	0,9, 0,3	0,85	0,3, 0,6	0,45	
<b>† F</b>	1,6, 1,3	1,45	1,1,3	1,15	0,2,	0,2	
0	0,4, 0,4	0,4	0,6,0,7	0,65	1,1,	1,1.	

Le résultat est: que de 1 à 4 Grove les effets de F \( \) et 0 \( \) croissent, tandis que ceux de F \( \) et 0 \( \) décroissent tout auxirégulièrement. Ce résultat s'applique, comme on le voit, aux moyennes; mais il se vérifie également bien pour l'ouverture et \( \) fermeture correspondantes de chaque tour. C'est ce que montre \( \)

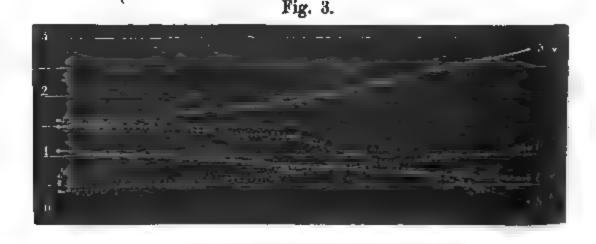


fig. 3 pour le tour de plus grand effet de chacune des trois intensités du courant. Elle donne aussi, au premier coup d'œil, une idée de l'action relative de F et O, en cas de direction descendante et de direction ascendante, la première figurée par des lignes pleines, la seconde par des lignes pointillées. Les accroissements, représentés par les ordonnées, se rapportent aux séries de 5 périodes.

Le résultat essentiel, que je viens de signaler, est conforme aux lois de Pflüger. D'après la théorie de ce savant, les effets de F \underset et de O \underpooldage peuvent rester croissants, parce qu'ils font partir leurs ondes de l'électrode inférieure, où pour F \underbooldage le catélectrotone prend naissance et pour O \underbooldage l'anélectrotone s'évanouit. Au contraire, les ondes de F \underbooldage et O \underbooldage, émanant de l'électrode supérieure, peuvent être affaiblies par celles de l'électrode inférieure; cet affaiblissement croît plus rapidement que l'irritation, de sorte qu'avec 4 éléments de Grove, en dépit de la forte irritation, il ne passe plus qu'une onde faible. Avec des courants encore plus intenses, l'onde serait peut-être complétement éteinte.

Les chiffres montrent, en outre, que toujours, pour toutes les intensités du courant,  $F\downarrow > 0 \uparrow$ . L'un et l'autre émettent leurs ondes du même point, savoir de l'électrode inférieure. Par conséquent, il se confirme encore ici que l'établissement du catélectrone propage dans le nerf une plus forte action que la disparition de l'anélectrotone.

La même loi explique pourquoi  $F \uparrow$  produit plus de retard que  $O \downarrow$ , comme on le voit avec 1 et 2 éléments de Grove. Mais pourquoi cette règle est-elle renversée avec 4 éléments, et pourquoi, en outre, pour toutes les intensités du courant, la différence est-elle plus petite qu'entre  $F \downarrow$  et  $O \uparrow$ ? L'explication est trouvée quand on admet que la modification négative du catélectrotone affaiblit, moins que l'anélectrotone, l'onde venant d'en haut.

Feuille II, 20 minutes après que les ners ont été coupés. Electrodes non polarisables, éloignées l'une de l'autre de 12 mm.; l'électrode supérieure placée à une distance de 20 mm. de la section des ners. Irritation par 4 Grove.

La constance des résultats est frappante. Cette expérience suffi-

340 f. c. donders. De l'action du courant constant, etc.

rait, à elle seule, à établir la loi de ralentissement pour les courants intenses.

moyenne.  $\downarrow$  F 3,3, 1,8, 3,5, 3,5, 4,1, 3,9, 2,9, 2,9, 3,24 0 0,2, 0,2, 0, 0,2, -0,3, (?) 0,12  $\uparrow$  F 0,1, 0,2, 0,2, 0,4, 0 , 0,2, 0,1, 0,17 0 3 , 1,7, 2,2, 2,5, 2 , 2,8.

On voit que F \( \) et O \( \) ont atteint une valeur élevée, plus élevée même que sur la feuille I, — conséquence de l'exaltation de l'irritabilité, — et que O \(\psi\) et F \(\frac{1}{2}\) sont descendus encore plus bas. Toutefois, O \( \psi \) et F \( \frac{1}{2} \) conservent une valeur positive. Si l'on a trouvé une fois la valeur négative — 0,3, il faut l'attribuer à ce que l'ouverture a suivi de trop près la fermeture, de sorte que l'effet ralentissant de cette dernière n'était pas encore épuisé: en effet, les 5 pulsations cardiaques antérieures à l'ouverture durèrent encore 16,2 vibrations, tandis qu'à l'ouverture précédente elles n'en avaient exigé que 15,4. L'effet de F persiste, évidemment, pendant longtemps. C'est ainsi que dans le tour 15, qui ne fut pas suivi d'ouverture du courant, j'ai trouvé, — la durée avant l'irritation étant de 16,1 vibrations, — les valeurs suivantes pour les séries de 5 périodes après l'irritation: 19, 16,9, 16,4, 16,5, 16,3, 16,2, 16,2, 16,1, valeurs qui décroissent avec une régularité très remarquable. Lorsqu'il n'y avait pas eu de retard appréciable, comme par exemple dans le tour 13 après F † (également sans ouverture subséquente), la durée des séries de 5 périodes présentait des écarts très faibles: de 15,9 avant l'irritation, elle devint successivement après l'irritation: 16,1, 15,8, 15,9, 16, 16, 15,9, 16, 15,9, 15,9, 16. Après le premier chiffre 16,1, cette valeur ne se retrouve pas une seule fois, preuve que le léger retard de 0,2 mérite confiance.

Je ferai encore observer que pendant le cours de cette expérience, de même que sur la feuille I, les périodes deviennent successivement un peu plus longues: la première feuille commençait par 15 et finissait par 15,4 vibrations pour les séries de 5 périodes; la seconde, commençant par 15,4, finit par 16,1.

## F. C. DONDERS. DE L'ACTION DU COURANT CONSTANT, ETC. 341

Remarquons, en outre, qu'on a de nouveau  $F \downarrow > 0 \uparrow$ .

Les expériences de la feuille II s'achevérent, comme celles de la feuille I, en 20 minutes. On laissa écouler alors un temps un peu plus long, afin d'apprendre à connaître, en répétant les expériences de la feuille I, l'influence des changements que le nerf subit après la section.

Feuille III, 1 heure et ½ après la section des nerfs vagues. Les deux nerfs placés sur des électrodes non polarisables, à 12 mm. de distance l'une de l'autre.

Les résultats offrent de nouveau la régularité voulue.

	1 GROVE.		2 GRO	VE.	4 GROVE.	
	retard.	moy.	retard.	moy.	retard.	moy.
<b>F</b>	3,2, 2,4	2,8	2,8, 3,4	3,1	2,1, 3,3	2,7
0	0,8, 1	0,9	0,4, 0,9	0,65	0,1, 0,2	0,15
↑ F	1,5, 2,4	1,95	0,4, 0,3	0,35	0,3, 0,2	0,25
0	0,7, 1	0,85	2,2, 1,5	1,85	1,2, 1,3	1,25.

Les relations fournies par la feuille I ont éprouvé des changements:

- 1. Les effets de F \( \) et O \( \) croissent bien de 1 à 2 Grove, mais décroissent de nouveau pour 4. Il est possible que la fatigue entre ici en jeu; toutefois, il semble déjà résulter de cette expérience que, pour une certaine intensité de courant, les effets de F \( \) et O \( \) trouvent leur limite, au-delà de laquelle ils décroissent, et que, à cause de l'exaltation de l'irritabilité, la limite est atteinte plus tôt lorsque le nerf'n'est plus tout à fait frais.
- 2. La relation  $F \downarrow > 0 \uparrow$ , qui prouve que la production du catélectrotone, au même endroit, a plus d'effet que la disparition de l'anélectrotone, se maintient, comme précédemment, pour toutes les intensités du courant.
- 3. F \(\dagger) > 0 \) reste vrai pour 1 Grove, mais l'inversion a lieu ici plus vite que sur la feuille I, savoir avec 2 Grove; cela est, sans aucun doute, en rapport avec le développement plus prononcé

de l'anélectrotone, mis en évidence par l'action énergique de O \(\frac{1}{2}\).

4. F \(\daggerrightarrow\) F \(\psi\) n'est plus même applicable à 1 Grove. Ici également se manifeste la forte résistance de la région anélectrotonique.

La différence se laisse ramener à cette loi de Nobili: que, sur des nerfs irrités, on obtient avec un courant plus faible l'action qui, sur des nerfs frais, ne se manifeste que sous l'influence d'un courant plus intense. Pour avoir toute conviction à cet égard, on n'a qu'à considérer F \( \pm \) et O \( \frac{1}{2} \) en opposition avec F \( \frac{1}{2} \) et O \( \pm \) intense de Grove, un écart déjà presque égal à celui qui, sur la feuille I, correspond à 4 éléments.

Afin de faciliter la comparaison, je réunis ici en tableau les moyennes des valeurs obtenues sur les trois feuilles:

	1 GROVE.		2 GRO	4 GROVE.			
	Feuille I.	III.	Feuille I.	III.	Feuille I.	İII.	<b>I</b> 1.
<b>∓</b>	1,25	2,8	1,55	3,1	2,6	2,7	3,24
0	1,25	0,9	0,85	0,65	0,45	0,15	0,12
<b>† F</b>	1,45	1,95	1,15	0,35	0,2	0,25	0,17
0	0,4	0,85	0,65	1,85	1,1	1,25	2,28.

Le résultat peut s'expliquer de cette manière: 1 heure et ¼ après la section l'irritabilité des nerfs est accrue à l'électrode inférieure, de sorte que, avec un courant d'intensité modérée, le catélectrotone (F \( \psi \)) qui prend ici naissance et l'anélectrotone (O \( \psi \)) qui y disparaît ont un effet plus grand, et que, avec 2 éléments de Grove, l'anélectrotone qui prend naissance et le catélectrotone dans sa modification négative offrent, le premier visà-vis de F \( \psi \) et le second vis-à-vis de O \( \psi \), une résistance plus grande.

Pour les courants d'intensité moyenne ou forte, l'expérience qui vient d'être décrite a fourni les résultats principaux. Je passe donc maintenant aux résultats obtenus par l'irritation avec des courants plus faibles.

Lapin 2. Feuille I, obtenue immédiatement après la section des deux nerfs vagues. Le nerf droit seul est placé sur les électrodes non polarisables, entre lesquelles la distance est de 1 cm. Les expériences suivent, en ordre compensateur, une marche très régulière: les battements du cœur s'enregistrent jusqu'à la fin avec la netteté voulue; les 16 tours, chacun avec une irritation de fermeture et une irritation d'ouverture, s'achèvent en moins de 20 minutes.

Irritation exclusivement par 1 Grove. Les effets présentent une grande régularité, plus grande même qu'on ne croirait possible quand on considère que l'irritabilité peut varier, et que le retard des cinq premières périodes est un peu différent suivant la phase de la période cardiaque où intervient l'irritation.

$$\downarrow F 1,6, 1,4, 1,7,1,5,2,1,1,4,2,5,(4,5?) = 12,2:7 = 1,74 \text{ moy.} \\
0 0,4,-0,1, 0,2,0,5,0,3,0,4,?,(1,9?) = 1,7:6 = 0,28, \\
\uparrow F 2, 2, 2,1,2,9,2,1,2,6,2,3, 2,6 = 18,6:8 = 2,33, \\
0 0,3,-0,1,-0,3,0,1,0,0,1,0,0,1 = 0,3:8 = 0,04,$$

- 1. F \ est beaucoup plus grand que O \ . L'opposition est encore plus prononcée que chez le premier lapin. Il s'ensuit évidemment que l'onde envoyée par le catélectrotone, au moment où il prend naissance, est beaucoup plus forte que celle qui, à l'ouverture du courant, est émise du même point par l'anélectrotone. A la faible action de l'anélectrotone répond aussi le grand effet de F \ , dont l'onde a à vaincre la résistance de l'anélectrotone. A cause de la faiblesse de cette résistance,
  - 2. La relation  $F \uparrow > 0 \downarrow$  peut persister.
- 3. F † est aussi constamment plus grand que F \( \). Nous constatons donc que, dans le nerf tout à fait frais, bien que la région anélectrotonique soit censée offrir déjà quelque résistance à l'onde émanée de F \( \), l'onde de F \( \) lui reste notablement inférieure.

## 344 F. C. DONDERS. DE L'ACTION DU COURANT CONSTANT, ETC.

Dans l'espoir de trouver la même sensibilité chez l'autre nerf, j'appliquai sur celui-ci des courants plus faibles (1 Grove, avec rhéocorde formant dérivation.)

Feuile II, 35 minutes après la section des nerfs. Le nerf gauche, resté caché jusqu'alors entre les muscles, repose sur des électrodes non polarisables.

A STATE OF THE PERSON NAMED IN COLUMN 2 IN COLUMN 2								
	1 GROVE, AVEC RHÉOCORDE =							
	6 Mètres. 10 Mètres. 20 Mètre							
<b>↓F</b>	0,15	1,1	1					
0	1,02	0,85	1,09					
$\uparrow \mathbf{F}$	2,05	2,35	1,53					
0	0	0,14	0,16.					

Il n'y eut pas à se louer particulièrement de la régularité des résultats. Néanmoins, les moyennes ont une signification assez claire. Dans les expériences antérieures nous avions affaire à des courants de 1 à 4 Grove, maintenant à des courants très faibles, n'atteignant pas même 1 Grove. — Les mêmes lois sont-elles applicables à ce nouveau cas?

- 1. En général, on remarque que les effets de F \( \) et O \( \) croissent avec l'intensité du courant, comme le veut la théorie. F \( \) et O \( \) donnent déjà beaucoup d'effet avec les courants les plus faibles et semblent atteindre un maximum avec des courants un peu plus forts. Leur effet diminue en cas de grande intensité du courant, parce que la résistance croît plus rapidement que l'intensité de l'onde initiale.
- 2.  $F \downarrow > 0 \uparrow$  nous apprend que, même avec des courants faibles, le catélectrotone à son apparition émet une onde plus forte que l'anélectrotone à sa disparition.
- 3. La relation F ↑ > O ↓ est ici constante et très prononcée, d'abord pour la même raison sur laquelle est fondée la précédente, les résistances de la petite région anélectrotonique se faisant sans doute encore peu sentir, et, en second lieu, parce que

F. C. DONDERS. DE L'ACTION DU COURANT CONSTANT, ETC. 345

la sensibilité est plus faible à l'électrode inférieure qu'à la supérieure.

4. Le rapport de F † à F | se montre d'autant plus favorable à la première de ces deux actions, que le courant est plus faible, ce qui est entièrement conforme aux résultats trouvés précédemment. On peut en outre admettre avec confiance, comme on le verra plus loin, qu'ici, 35 minutes après que le nerf a été coupé, l'accroissement plus grand de la sensibilité au voisinage de la section joue aussi déjà un certain rôle.

Remarquons enfin qu'avec les courants les plus faibles F † exerce déjà un grand effet, tandis que, même avec les plus forts, O † reste presque inactif. Nous reviendrons sur ce point à l'occasion des résultats obtenus sur la

Feuille III, 1 heure et ½ après la section des deux nerfs vagues. Courant constant, 1 Grove avec rhéocorde. Nerf vague gauche placé sur des électrodes non polarisables, dans la chambre humide.

•	1 GROVE, AVEC RHÉOCORDE =							
	1 Mètre. a.	2 Mètres.  6.	10 Mètres.					
↓ <b>F</b>	<u>~</u> 0,1	0,18	1,73					
0	0,1	0,08	0,63					
$\uparrow \mathbf{F}$	1,15	2,6	2,8					
0	0,25	0,08	0,05.					

Nous constatons ici, qu'à partir des courants les plus faibles jusqu'au courant très modéré de 1 Grove avec 10 mètres de rhéocorde, on a:

- 1. F ↓ croissant, O ↑ sans effet appréciable; F ↑ et O ↓, qui avec des courants intenses décroissent, sont encore croissants.
- 2. F  $\downarrow$  > 0  $\uparrow$ , ce qui ne devient bien manifeste qu'avec 10 mètres de rhéocorde, l'action étant encore par trop minime avec les courants plus faibles.
- 3. F † beaucoup plus grand que O \psi: il ne peut guère être déjà question de résistances spéciales, de sorte que cette inéga-

lité, de même que la précédente, met en évidence la supériorité d'action du catélectrotone naissant sur l'anélectrotone disparaissant.

- 4. F  $\uparrow$  > F  $\downarrow$ , relation bien évidente pour toutes les intensités de courant ici considérées; ce n'est que pour des intensités beaucoup plus grandes qu'elle se renverse, par suite de la résistance que F  $\uparrow$  se crée à lui-même.
- 5. Nous constatons enfin l'ordre dans lequel, avec des courants croissant à partir de zéro, les divers effets font leur apparition successive:  $F \uparrow$ , déjà très développé en a;  $F \downarrow$ , existant en b, fortement développé en c;  $O \downarrow$ , douteux en a et b, irrécusable en c;  $O \uparrow$ , encore à peine sensible, même en c.

Feuile IV, 2 heures après la section des nerf. Le nerf droit (qui, irrité seulement pour la feuille I, était resté ensuite caché entre les muscles pendant plus de 1 heure et ½), repose sur des électrodes non polarisables; l'irritation a lieu d'abord par des courants faibles, puis, du tour 13 au tour 16, par des courants énergiques.

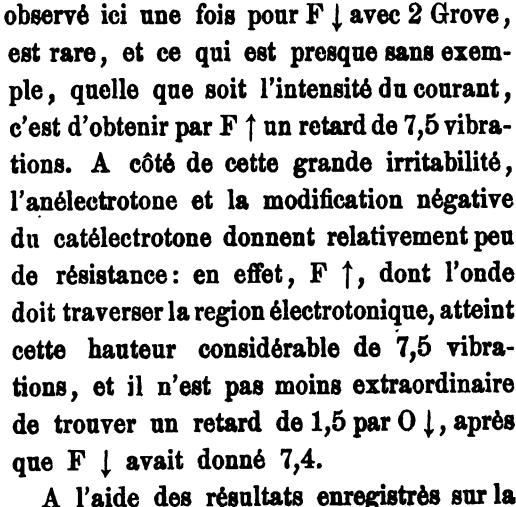
	1 GROVE,			
	1 Mètre.	2 Mètres. 4 Mètres.		2 GROVE.
	0,15	0,15	6,5	8,4
O	0,05	<b></b> 0,15	0,1	1,5
↑ F	0,25	1,9	3,25	5,8
0	<b>—</b> 0,15	0,05	0,2	1,4.

## F. C. DONDERS. DE L'ACTION DU COURANT CONSTANT, ETC. 347

prépondérance; F \( \), O \( \), se montrant peu après; O \( \), commençant beaucoup plus tard. Les effets de l'irritation énergique, dans cette expérience, répondent aussi parfaitement aux lois établies.

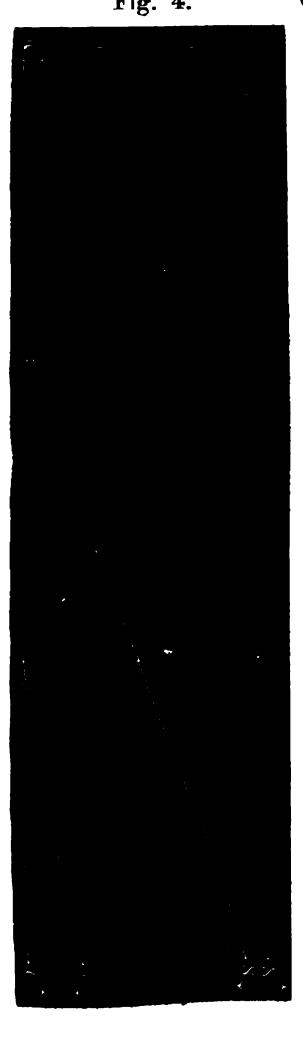
Si la grande irritabilité de ces nerfs s'accusait avec des courants faibles, elle ne ressort pas moins de l'effet considérable obtenu au moyen de courants relativement forts. Un retard de 9,4 vibrations sur les premières périodes après l'action latente, tel qu'on l'a

Fig. 4.



A l'aide des résultats enregistres sur la Feuille I Lapin 1, nous avons construit (fig. 3) une courbe des effets de F et O obtenus, dans les deux directions, avec 1, 2 et 4 éléments de Grove. Les grands effets obtenus, chez le Lapin 2, de l'irritation par des courants faibles, permettent de tracer pour ceux-ci une courbe analogue (fig. 4). De même qu'on l'avait fait dans le cas des courants forts, on a choisi pour ce tracé les tours de plus grand effet.

Sur la feuille II l'irritabilité n'était pas encore aussi forte, de sorte que les retards notés alors avec 2 × 10 m. de rhéocorde

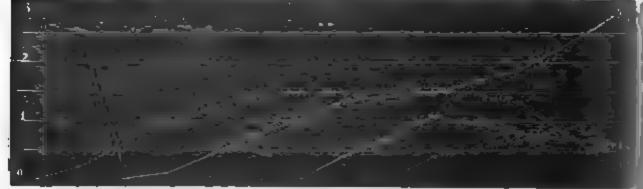


ne cadrent pas avec la série; tout ce que je leur ai emprunté, c'est le commencement d'action pour O †.

On voit que F \(\dagger, commençant avec les courants les plus faibles, s'élève d'abord rapidement, puis bientôt plus lentement, tandis que O \(\dagger est encore \(\sime 0\) même avec 10 m. de rhéocorde (le retard très minime noté avec 2 m. de rh. est sans donte accidentel); on voit, ensuite, que F \(\psi\) montre aussi assez vite un certain effet et s'élève alors régulièrement, tandis que O \(\psi\) est également devenu actif avec 10 m. de rhéocorde.

Les courbes ainsi obtenues nous mettent en état de compléter assez bien les précédentes, non en les y joignant directement (car pour cela l'irritabilité aurait dû être la même dans les deux cas), mais en les y adaptant par une réduction proportionnelle. Cette combinaison donne naissance à la figure ci-dessous (fig. 5).





Un simple coup d'œil sur cette figure fait connaître les effet en fonction de l'intensité du courant. Le résultat peut être exprime en ces deux lois:

- Avec des courants dont l'intensité augmente à partir de zéro, les effets apparaissent dans l'ordre suivant: a. pour F ↑, b. pour F ↓, c. pour O ↓, d. pour O ↑.
- 2. Les effets croissent régulièrement jusqu'à 4 Grove pour F \( \) et O \( \), mais pour F \( \) et O \( \) ils atteignent beaucoup plus tôt leur maximum et décroissent ensuite si l'intensité du courant continue à augmenter.

La grandeur des effets obtenus per l'irritation du nerf frais chez le Lapin 2 est un cas exceptionnel, qui du reste nous a été très utile pour déterminer l'action des irritations faibles sur le nerf à l'état frais. La contre-partie de ce cas, ou proprement la condition normale, est offerte par le Lapin 3.

	ELECTRODES NON POLARISABLES.				
Feaille I.	1 Grove.	un seul nerf. 2 Grove.	un seul nerf. 4 Grove.	les 2 nerfs. 4 Grove.	
<b>↓F</b>	0,4	0,43	0,4	0,9	
0	0,35	-0,1	0	0,1	
<b>↑ F</b>	0,45	0,15	0,1	?	
0	0,25	0,2	0,2	1,1.	

Tout minimes que soient ces effets, ils confirment les lois établies, surtout par le décroissement de  $O \downarrow$  et  $F \uparrow$  quand le courant dépasse intensité celui de 1 Grove.  $F \downarrow$  et  $O \uparrow$  ont à peu près atteint maximum avec 1 Grove: un effet plus grand ne peut être enu du nerf frais, même par l'irritation la plus énergique, ce est assurément un résultat très remarquable.

	NERF GAUCHE.			LES DEUX NERFS.		
Feuille II.	1 Gr.	2 Gr.	4 Gr.	l Gr.	2 Gr.	4 Gr.
↓ F	0,25	0,25	0,27	2,35	2	2,15
0	0,2	0,01	0,2	0,4	0,3	0,15
↑ <b>F</b>	0,27	0,05	0	2,8	0,95	0,4
0	0,1	0,3	0,47	0,3	1	1,95.

F  $\downarrow$  a ici de nouveau son maximum avec 1 élément de Grove. Mais, pour ce qui regarde  $O \uparrow$ , l'effet montre encore, avec évidence, un grand accroissement de 1 à 4 éléments. Telle est la règle:  $O \uparrow$  n'atteint son maximum qu'avec une intensité de courant plus grande que celle où F  $\downarrow$  trouve sa limite. Il n'est pas rare non plus que l'effet de F  $\downarrow$ , pour des courants plus intenses qui celui de

1 Grove, reste d'abord stationnaire, et diminue même pour des courants très énergiques. — Quant à F↑ et O↓, nous voyons au contraire leurs effets diminuer avec une grande régularité pour des intensités supérieures à celle de 1 Grove, et descendre à une valeur très faible pour 4 de ces éléments.

Les feuilles III et IV du même Lapin font ressortir combien les effets s'amplifient quand il s'est écoulé un certain temps depuis la section des nerfs.

-	]	FEUILLE IV:		FEUILLE III.		
	1 GROVE	1 GROVE, AVEC RHÉOCORDE				
	5 × 2 m.	$10 \times 2 \text{ m}.$	20 × 2 m.	l Grove.	2 Grove.	4 Grove.
↓ F	2,72	2,45	3,22	3	3,75	4,25
<b>, 0</b>	0,93	0,97	1,12	0,3	0,5	0
$\uparrow \mathbf{F}$	2,03	1,48	1,58	2,8	0,9	0,2
0	0,38	0,46	0,78	1,3	1,92	2,7.

On peut donc regarder comme démontré cet autre résultat général:

3. Par l'irritation du nerf [rais, même au moyen de courants constants énergiques, on n'obtient qu'un effet faible. Quelque temps après la section, les courants faibles donnent déjà un retard appréciable, et les courants forts peuvent déterminer un effet beaucoup plus grand que sur le nerf frais.

De nombreuses expériences ont confirmé les trois lois générales énoncées dans ce qui précède. Plus tard je reviendrai sur divers points particuliers.

# SUR LES RACINES DES ÉQUATIONS

$$\int_0^\pi \cos (x \cos \omega) d\omega = 0 \quad \text{et} \quad \int_0^\pi \cos (x \cos \omega) \sin^2 \omega d\omega = 0.$$

PAR

#### G. F. W. BAEHR.

Les racines de chacune de ces équations, qui se présentent dans plusieurs questions de physique mathématique, sont deux à deux égales et de signes contraires, puisque les premiers membres ne changent pas quand on change le signe de x; il suffit donc de considérer les racines positives.

Si dans la première on fait

$$x \cos \omega = z, \ldots (1)$$

elle se réduit à

$$\int_{0}^{x} \frac{\cos z \, dz}{x \sin \omega} = 0, \quad \dots \quad (2)$$

où la variable  $\omega < \frac{1}{2} \pi$ .

On peut décomposer le premier membre de (2) en un certain nombre d'intégrales partielles, dont la différence des limites est  $\frac{1}{2}\pi$ , telles que

$$\int_{\eta}^{(2n+\frac{1}{2})\pi} + \int_{\eta}^{(2n+1)\pi} + \int_{\eta}^{(2n+\frac{3}{2})n} + \int_{\eta}^{2(n+1)\pi} + \text{etc.}$$

$$2n\pi \qquad (2n+\frac{1}{2})\pi \qquad (2n+\frac{1}{2})\pi \qquad (2n+\frac{3}{2})\pi$$
où l'on fera successivement  $n=0,1,2...$ , tandis que cette suite

finira à celle de ces intégrales qui a pour limite inférieure le plus grand multiple de  $\frac{1}{2}$   $\pi$  moindre que x, en sorte que sa limite supérieure sera x. Puisque  $\cos z$  est positif entre les limites de la première et de la quatrième, et négatif entre les limites de la deuxième et troisième, le premier membre de (2), ainsi décomposé, commencera par un terme positif, et ensuite deux termes négatifs précéderont toujours deux termes positifs, jusqu'à la limite x, de sorte qu'en désignant par P, Q, R, S, ... T, les valeurs absolues des intégrales ci-dessus, ce premier membre sera une répétition de quatre termes telle que

$$P-Q-R+S$$
,

dont la dernière pourra finir à un de ces termes, qui ait x pour limite supérieure.

Il est évident que ces intégrales partielles varieront continuement avec x. Tant que cette variable soit égale soit surpasse la limite supérieure de la dernière T, que l'on considère, on aura

$$P < Q < R < S \dots < T \text{ etc.};$$

car pour chaque élément de P il y en a un de Q, pour lequel cos z a la même valeur absolue, les valeurs de z étant respectivement pour P et Q

$$z = 2n\pi + z'$$
 et  $z = (2n+1)\pi - z'$ ,

où  $z' < \frac{1}{2}\pi$ , de sorte qu'en désignant les valeurs correspondantes de  $\omega$  par  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , on a

$$P - Q = \int_0^{\frac{1}{3}\pi} \left(\frac{1}{\sin \omega_1} - \frac{1}{\sin \omega_2}\right) \frac{\cos z'}{x} dz';$$

mais les valeurs de z dans Q étant constamment plus grandes que celles dans P, on aura entre les limites de l'intégration toujours  $\sin \omega_1 > \sin \omega_2$ ; donc tous les éléments de l'intégrale P - Q sont négatifs, et par conséquent P - Q < 0. De la même manière on voit que  $Q - R < 0 \dots S - T < 0$  etc.

De plus on aura pour une suite de quatre intégrales, qui commence et finit par un terme positif,

$$P - Q - R + S > 0;$$

car on peut prendre les éléments de ces intégrales partielles quatre à quatre, tellement que pour chacun d'eux cos z ait la même valeur absolue, les valeurs de z' étant respectivement

 $2n\pi + z'$ ,  $(2n + 1)\pi - z'$ ,  $(2n + 1)\pi + z'$ ,  $2(n + 1)\pi - z'$ , on  $z' < \frac{1}{2}\pi$ , et désignant les valeurs correspondantes de  $\omega$ , par  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ ,  $\omega_4$ , on a

$$P-Q-R+S=\int_{0}^{\frac{1}{2}\pi}\left\langle \frac{1}{\sin\omega_{1}}-\frac{1}{\sin\omega_{2}}-\frac{1}{\sin\omega_{3}}+\frac{1}{\sin\omega_{4}}\right\langle \frac{\cos z'}{x}dz';$$

mais par (1)

$$\sin \omega_1 > \sin \omega_2 > \sin \omega_3 > \sin \omega_4$$

et en même temps

$$\cos \omega_4 - \cos \omega_3 = \cos \omega_2 - \cos \omega_1$$
;

multipliant cette égalité membre à membre par l'inégalité

$$\cos \omega_4 + \cos \omega_3 > \cos \omega_2 + \cos \omega_1$$

on a, tous les facteurs étant positifs,

$$\cos^2 \omega_4 - \cos^2 \omega_3 > \cos^2 \omega_2 - \cos^2 \omega_1$$
,

uo

$$\sin^2 \omega_3 - \sin^2 \omega_4 > \sin^2 \omega_1 - \sin^2 \omega_2$$

et puis divisant par

 $\sin \omega_3 \sin \omega_4 (\sin \omega_3 + \sin \omega_4) < \sin \omega_1 \sin \omega_2 (\sin \omega_1 + \sin \omega_2),$ il vient

$$\frac{1}{\sin_{\omega_4}} - \frac{1}{\sin_{\omega_3}} > \frac{1}{\sin_{\omega_2}} - \frac{1}{\sin_{\omega_1}};$$

donc, tous les éléments de l'intégrale étant positifs, on aura

$$P-Q-R+S>0,$$

et pareillement on verra que pour une suite de quatre intégrales qui commence et finit par un terme négatif, on aura

$$-R+S+T-U<0.$$

ARCHIVES NÉERLANDAISES, T. VII.

Cela posé, écrivons l'équation (2) sous la forme

$$A - B - C + D + E - F - G + H + \dots = 0 \dots (3)$$

où chaque terme représente la valeur absolue d'une intégrale partielle prise entre des limites dont la différence est  $\frac{1}{2}\pi$ , on aura

$$A < B < C < D < E < F \dots etc.$$

et en même temps

$$B-A < D-C < F-E < \dots$$
 etc.;

ces valeurs varieront avec x, mais tant que x ne sera pas moindre que la plus grande limite de celles que l'on considère, elles satisferont à ces inégalités.

Tant que  $x < \frac{1}{2}\pi$ , le premier membre de (3) contiendra seulement un terme A, et sera positif; pour  $x = \frac{1}{2}\pi$ , il contiendra les deux termes A — B, et par conséquent il sera négatif; il y a donc une racine entre  $\frac{1}{2}\pi$  et  $\pi$ .

Si ensuite l'on fait croître x de  $\pi$  à  $\frac{3}{2}\pi$ , le premier membre (3) restera négatif, puisque à une partie négative A — B s'ajoute une quantité négative — C, mais pour  $x=2\pi$  il sera positif puisque D — C > B — A; il y a donc une deuxième racine entre  $\frac{3}{2}\pi$  et  $2\pi$ . Généralement, en vertu des inégalités établies, le premier membre de l'équation (3) est positif ou négatif suivant qu'il finit à un terme positif ou négatif. Pour x égal à un multiple impair de  $\frac{1}{2}\pi$  ce premier membre sera donc positif ou négatif en même temps que le terme final qui correspond à une telle valeur de x, et qui est toujours le deuxième terme d'une permanence; mais alors le terme suivant, qui sera le terme final quand on augmente x de  $\frac{1}{2}\pi$ , est de signe contraire, et avec lui le premier membre de l'équation.

La première équation a donc une racine entre chaque multiple impair de  $\frac{1}{2}\pi$  et le premier multiple de  $\pi$  qui le suit; elle n'a pas de racine entre un multiple de  $\pi$  et le premier multiple de  $\frac{1}{2}\pi$  qui le suit.

La seconde équation est la dérivée de la première, réduite à cette forme par l'intégration par parties, et divisée par -x. On trouve des difficultés en la traitant sous cette forme, mais

G. F. W. BABHR. SUR LES RACINES DES ÉQUATIONS.

en la mettant sous sa forme primitive

$$\int_{0}^{\pi} Sin (x Cos \omega) Cos \omega d \omega = 0,$$

la même méthode réussit.

Faisant

$$x \cos \omega = z, \ldots (4)$$

elle se réduit à

$$\int_{0}^{x} \frac{\sin z \, d \, z}{x \, lang \, \omega} = 0$$

οὰ ω < ½ π.

Si l'on décompose le premier membre de celle-ci en intégrales partielles dont la différence des limites est  $\frac{1}{2}\pi$ , et dont la première a zéro pour limite inférieure, on aura, désignant par A, B, C, D, etc. des valeurs absolues,

$$A + B - C - D + E + F - G - H + \dots = 0; \dots (5)$$

deux termes positifs sont suivis de deux termes nègatifs et ainsi de suite.

Comme ci-dessus, on verra facilement que l'on a, tant que x surpasse la limite supérieure de la dernière des valeurs que l'on considère,

$$A < B < C < D \dots < H \dots$$

Pour les trois premières, ou

$$A + B - C = \int_{0}^{\frac{1}{3}\pi} " + \int_{\frac{1}{3}\pi}^{\pi} " + \int_{\pi}^{\frac{1}{3}\pi} " ,$$

on aura en particulier

$$A + B - C < 0;$$

car en y faisant respectivement

$$z=z', \quad z=\pi-z', \quad z=\pi+z'$$

et nommant  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  les valeurs correspondantes de  $\omega$ , ce trinôme devient

$$\int_{0}^{\frac{1}{2}\pi} \left( \frac{1}{\tan g \, \omega_{1}} + \frac{1}{\tan g \, \omega_{2}} - \frac{1}{\tan g \, \omega_{3}} \right) \frac{\sin z' \, d \, z'}{x};$$

mais en vertu de (4)

$$\cos \omega_1 + \cos \omega_2 < \cos \omega_3$$

ou

$$\frac{\cos \omega_1}{\sin \omega_1} \cdot \frac{\sin \omega_1}{\sin \omega_3} + \frac{\cos \omega_2}{\sin \omega_2} \frac{\sin \omega_2}{\sin \omega_3} < \frac{\cos \omega_3}{\sin \omega_3}$$

donc à plus forte raison

$$\frac{\cos \omega_1}{\sin \omega_1} + \frac{\cos \omega_2}{\sin \omega_2} < \frac{\cos \omega_3}{\sin \omega_3};$$

par conséquent tous les éléments de la dernière intégrale seront prégatifs.

Une suite de quatre termes, qui commence et finit par un terme positif, sera une quantité positive. Pour les quatre termes B, C, D, E, on a

$$B - C - D + E = \int_{\frac{1}{2}\pi}^{\pi} + \int_{\pi}^{\frac{3}{2}\pi} + \int_{\frac{3}{2}\pi}^{2\pi} + \int_{2\pi}^{\frac{3}{2}\pi} ;$$

en y faisant respectivement

 $z=\pi-z', z=\pi+z', z=2\pi-z', z=2\pi+z',$  ces quatre intégrales se réduisent à

$$\int_{0}^{\frac{1}{2}\pi} \left\{ \frac{1}{\tan g \, \omega_{1}} - \frac{1}{\tan g \, \omega_{2}} - \frac{1}{\tan g \, \omega_{3}} + \frac{1}{\tan g \, \omega_{4}} \right\} \frac{\sin z' \, dz'}{x},$$

où, en vertu de la formule (4), on a entre les valeurs correspondantes de  $\omega$  les relations

$$\sin \omega_1 > \sin \omega_2 > \sin \omega_3 > \sin \omega_4$$
,

et

$$\cos \omega_4 - \cos \omega_3 = \cos \omega_2 - \cos \omega_1$$
,

d'où, comme il a déjà été démontré plus haut,

$$\frac{1}{\sin \omega_4} - \frac{1}{\sin \omega_8} > \frac{1}{\sin \omega_2} - \frac{1}{\sin \omega_1};$$

donc, puisque  $\sin \omega_4 < \sin \omega_2$ ,

$$\frac{\cos \omega_4}{\sin \omega_4} - \frac{\cos \omega_3}{\sin \omega_4} > \frac{\cos \omega_2}{\sin \omega_2} - \frac{\cos \omega_1}{\sin \omega_2},$$

et, puisque  $\cos \omega_3 > \cos \omega_1$ ,

$$\frac{\cos \omega_3}{\sin \omega_4} - \frac{\cos \omega_3}{\sin \omega_3} > \frac{\cos \omega_1}{\sin \omega_2} - \frac{\cos \omega_1}{\sin \omega_1},$$

en sorte que la somme de ces deux dernières inégalités donne

$$\frac{\cos \omega_4}{\sin \omega_4} - \frac{\cos \omega_3}{\sin \omega_3} > \frac{\cos \omega_2}{\sin \omega_2} - \frac{\cos \omega_1}{\sin \omega_1};$$

ainsi tous les éléments de la dernière intégrale sont positifs, et par conséquent

$$B-C-D+E>0,$$

et pareillement on verra qu'une suite de quatre termes qui commence et finit par un terme négatif, est une quantité négative, ainsi

$$-D + E + F - G < 0.$$

Par suite, tant que  $x < \pi$ , et pour  $x = \pi$ , le premier membre (5), qui contient alors tout au plus les deux termes A + B, sera positif, tandis que pour  $x = \frac{3}{2} \pi$  il sera négatif; il y a donc une racine entre  $\pi$  et  $\frac{3}{2} \pi$ .

Si x augmente de  $\frac{3}{2}\pi$  à  $2\pi$ , le premier membre (5) reste négatif, mais pour  $x = \frac{5}{2}\pi$  il sera positif, puisque alors il contient une quantité positive A, à laquelle s'ajoute une quantité positive B - C - D + E; il y a donc une deuxième racine entre  $2\pi$  et  $\frac{5}{2}\pi$ .

De  $x = \frac{5}{2} \pi$  à  $x = 3 \pi$  le premier membre reste positif, mais pour  $x = \frac{7}{2} \pi$  il sera négatif, puisque alors il contient la quantité négative A + B - C, à laquelle s'ajoute une quantité négative -D + E + F - G; il y a donc une troisième racine entre  $3\pi$  et  $\frac{7}{2}\pi$ , et ainsi de suite. En général, le premier membre de (5) sera positif ou négatif suivant qu'il s'arrête à un terme positif ou négatif. Pour x égal à un multiple de  $\pi$  il sera donc positif ou négatif en même temps que le terme final correspondant à cette valeur de x, lequel est toujours le deuxième terme d'une

permanence, en sorte que le terme suivant, qui sera le terme final quand x augmente de  $\frac{1}{2}\pi$ , sera de signe contraire et avec lui le premier membre (5). L'équation a donc une racine entre chaque multiple de  $\pi$  et le premier multiple de  $\frac{1}{2}\pi$  qui le suit; elle n'a pas de racine entre un multiple impair de  $\frac{1}{2}\pi$  et le premier multiple de  $\pi$  qui le suit.

Ces résultats s'accordent avec le théorème de ROLLE, suivant lequel la dérivée doit avoir au moins une racine entre deux racines consécutives de l'équation primitive; mais ils donnent pour les racines de cette dérivée des limites plus resserrées.

Il semble encore que les racines des deux équations s'approcheront de plus en plus de leurs limites inférieures, puisque le premier membre de la première satisfait à l'équation différentielle

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{dy}{dx} + y = 0,$$

en sorte que, pour de grandes valeurs de x, la fonction y deviendra de plus en plus égale à la fonction déterminée par l'équation

$$\frac{d^2y}{dx^2}+y'=0,$$

et qui est  $y' = \sin x$  ou  $y' = \cos x$ ; mais, le signe de y ne change ant pas quand on change le signe de x, la fonction y deviendra de plus en plus égale à  $\cos x$  et sa derivée à  $\sin x$ , en sorte que les racines de la première équation s'approcheront de plus en plus des multiples impairs de  $\frac{1}{2}$   $\pi$  et celles de la seconde des multiples de  $\pi$ .

DELFT, Avril 1872.

### SUR

## L'ACIDE NONYLIQUE (PROBABLEMENT) NORMAL,

PAR

### A. P. N. FRANCHIMONT et Th. ZINCKE.

Ainsi que nous l'avons montré récemment 1), l'huile essentielle des fruits des espèces étrangères d'Heracleum (H. giganteum) contient deux alcools (propablement) normaux de la série grasse, l'alcool hexylique et l'alcool octylique, combinés avec des acides gras, c'est-à-dire à l'état d'éthers.

L'alcool octylique nous a paru identique avec celui que l'un de nous avait retiré précédemment des espèces indigènes d'Heracleum (H. Sphondylium)<sup>2</sup>). Comme l'auteur de ce travail, entre autres dérivés, avait aussi préparé à cette époque l'acide octylique, nous avons cru devoir essayer aujourd'hui de faire encore un pas de plus. Les points d'ébullition seuls, tant de l'alcool octylique que de l'acide octylique, auraient demandé à être déterminés plus exactement que ne l'avait fait M. Zincke. La chimie devant attacher une importance spéciale aux faits qui se laissent exprimer en chiffres, il aurait été à désirer que ces points d'ébullition, surtout pour devenir comparables aux nombres que nous avons trouvés pour les termes inférieurs et supérieurs de ces séries, fussent déterminés

<sup>1)</sup> Arch. Néerl., T. VII, p. 245.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., T. CLII, p. 1.

avec les mêmes appareils et par les mêmes expérimentateurs. Aussi avions-nous mis de côté pour cet objet une partie de notre produit; malheureusement, sans qu'il y ait eu de notre faute, un accident nous a fait perdre la portion ainsi réservée.

Il aurait été bon aussi, en suivant la voie indiquée par M. Popoff 1), de chercher à fixer la constitution de l'alcool octylique avec le degré de certitude que la science permet aujourd'hui d'atteindre; mais pour cela il fallait beaucoup de matière, plus que nous n'en avions à notre disposition. Une autre fois nous espérons pouvoir entreprendre cette recherche, ce qui à l'avenir offrira moins de difficultés, une seconde source pour ce même alcool octylique ayant été récemment signalée dans le règne végétal 2), savoir, l'huile essentielle des fruits du Pastinaca sativa, laquelle consiste principalement en butyrate d'octyle.

Pour le moment, et en considération du haut degré de probabilité avec lequel on peut admettre que notre alcool est l'alcool normal, primaire, nous avons pensé qu'il y aurait de l'intérêt à augmenter d'un terme la série des acides gras obtenus artificiellement. C'est là le but du présent travail.

Suivant l'usage de plus en plus adopté par les chimistes, de désigner les membres de la série grasse, et particulièrement les membres normaux, par un nom dérivé du numératif grec qui indique le nombre des atomes de carbone entrant dans leur composition, nous avons choisi le nom d'acide nonylique pour l'acide gras à neuf atomes de carbone obtenu par nous. Ce nom convenait d'autant mieux, que provisoirement, par défaut de matière première, il nous a été impossible de constater l'identité ou la non-identité de notre produit avec les acides gras, de même richesse en carbone, que l'on connaissait déjà sous le nom d'acide pélargonique.

Cet acide pélargonique a été trouvé en premier par Pless 3), dans le produit acide obtenu en distillant avec l'eau les parties

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., T. CLXII, p. 151.

<sup>2)</sup> Over de samenstelling der aetherische olie uit de vruchten van Pastinaca sativa. Dissertation académique, par J. J. van Renesse, 1872.

<sup>\*)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., T. LIX, p. 54. Note.

herbacées du *Pelargonium roseum*. L'auteur ne put étudier les propriétés de l'acide, la quantité qu'il en avait recueillie étant trop faible; il dut se borner à préparer le sel d'argent, qu'il analysa.

Peu de temps aprés, Redtenbacher 1), en oxydant l'acide oléique (et l'acide choloydique) par l'acide nitrique, obtint également un acide gras à neuf atomes de carbone, qu'il regarda comme identique avec celui que Pless avait eu entre les mains, et auquel il appliqua par suite le nom d'acide pélargonique. Comme la réaction dont il avait fait usage donnait naissance à toute une série d'acides, il sépara ceux-ci par la cristallisation fractionnée des sels barytiques. Le pélargonate barytique cristallisait en lamelles nacrées. L'auteur obtint aussi un sel d'argent presque insoluble, mais qui ne paraissait pas être pur; quant à l'acide, il est décrit par lui comme un liquide oléagineux épais, qui se solidifie facilement.

Un acide de la même formule fut ensuite obtenu, en plus grande quantité, par Gerhardt <sup>2</sup>), au moyen de l'oxydation de l'essence de rue par l'acide nitrique; pour le séparer des autres acides formés en même temps, l'auteur dut également avoir recours à la cristallisation fractionnée des sels barytiques. Le pélargonate de baryum étant difficilement soluble dans l'eau bouillante, il le fit cristalliser de nouveau en le dissolvant dans l'alcool bouillant. A l'aide de ce composé, il prépara le sel d'argent, sous la forme d'un précipité blanc très volumineux, qui pouvait être lavé à l'eau bouillante, attendu qu'il était très peu soluble dans ce liquide. Gerhardt nous fait connaître l'acide lui-même comme une huile incolore, ayant l'odeur de l'acide butyrique; il a observé aussi qu'il se figeait par le froid de l'hiver, et redevenait liquide aussitôt que la température du laboratoire atteignait 10° 3). Le sel ammonique était, d'après lui, aussi gélatineux que l'acide

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., T. LIX, p. 52.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., T. LXVII, p. 245.

<sup>&#</sup>x27;) Dans son Traité de chimie org., il dit que l'acide bout à 260°, mais cette indication est empruntée à M. Cahours.

silicique, et se dissolvait dans l'eau chaude en formant un liquide laiteux; il était facilement soluble dans l'alcool, et cette dissolution alcoolique donnait avec une solution aqueuse de nitrate de cuivre un précipité bleu-verdâtre, qui se dissolvait dans l'alcool bouillant. Par l'évaporation de la dissolution alcoolique de ce sel cuprique, ils se formaitent des gouttes, qui ensuite se solidifiaient; par le refroidissement de la dissolution bouillante, le sel se séparait en grains; à 100° il contenait encore, d'après l'auteur, deux molécules d'eau 1).

Les recherches de Gerhardt furent suivies de celles de M. Cahours <sup>2</sup>), qui prépara l'acide de la même manière et en étudia les propriétés assez en détail. Il place le point d'ébullition à 260°, mais en observant que c'est seulement dans une atmosphère d'acide carbonique que l'acide bout à une température constante et peut être distillé sans décomposition. En faisant passer dans sa dissolution alcoolique de l'acide chlorhydrique gazeux, il obtint l'éther éthylique, qui avait, d'après lui, une odeur de coing, bouillait à 216°—218° et présentait, après dessiccation sur le chlorure de calcium, une densité de 0,86. Avec les alcalis, l'acide donnait des sels cristallins, solubles; avec la baryte et la strontiane, an contraire, des combinaisons peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool chaud, et qui cristallisaient en lamelles nacrées. L'auteur a analysé les sels de baryum et de calcium, qui étaient neutres et anhydres.

Assez récemment, enfin, M. Giesecke 3) a soumis l'acide préparé au moyen de l'essence de rue à un nouvel examen, qui a confirmé, au moins en partie, les résultats indiqués antérieurement. L'essence, toutefois, ne fut pas oxydée par l'acide nitrique, mais par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique; l'acide ayant été distillé avec de l'eau, le produit de la distillation fut saturé par la soude, concentré par évaporation, puis décomposé par

<sup>&#</sup>x27;) Cette assertion est toutefois en désaccord avec la proportion de cuivre (19,3 p. c.) indiquée par Gerhardt.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Jahresber, 1850, p. 401.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Zeitschr. f. Chemie N. F. T. VI, p. 428 (1871).

l'acide sulfurique concentré. La couche huileuse qui se sépara fut lavée à l'eau, séchée sur le chlorure de calcium et rectifiée. C'était alors, dit M. Giesecke, de l'acide pélargonique pur, qui bouillait au point fixe de 248°-250°, devenait complétement solide à 0°, et se liquéfiait de nouveau à + 7°. L'analyse des sels, que l'auteur n'a toutefois pas publiée, lui a donné des nombres en parfait accord avec ceux que le calcul indique pour l'acide pélargonique. Les sels de calcium et de baryum cristallisaient en lamelles incolores, grasses au toucher; ils se dissolvaient assez difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante, et s'obtenaient le mieux en précipitant par les chlorures une dissolution concentrée du sel ammonique, et faisant cristalliser par dissolution dans l'eau bouillante. Le sel de baryum était anhydre. Le sel de cuivre constituait un précipité vert clair, qui, chauffé dans la liqueur, devenait vert foncé et s'agglomérait en prenant un aspect résineux; il était insoluble dans l'eau, même dans l'eau bouillante, mais se dissolvait dans l'alcool, en le colorant en vert soncé; ce sel fondait à 258°. Le sel d'argent était un précipité blanc, presque insoluble dans l'eau bouillante.

Après ce résumé rapide des principaux résultats publiés au sujet d'un acide gras à neuf atomes de carbone, — résumé qui était ici indispensable, comme on le reconnaîtra par la suite, — nous passons à l'exposition de nos propres recherches.

## Acide nonylique C<sub>9</sub> H<sub>18</sub> O<sub>2</sub>.

La préparation de cet acide, au moyen de l'alcool octylique, n'offre pas de difficultés. Voici comment il convient de procéder.

Iodure d'octyle, obtenu par l'action d'iode et de phosphore rouge sur l'alcool octylique, est introduit, avec une assez grande quantité d'esprit-de-vin et un excès de cyanure de potassium, dans un matras de Wurtz, qu'on ferme ensuite à la lampe et qu'on chauffe pendant quelques jours au bain-marie. Lorsque la réaction est achevée, on chasse lentement l'alcool par la distillation à une très douce chaleur, on ajoute de l'eau au résidu et on le traite par l'éther, qui dissout le cyanure formé. La solution éthérée ayant

été enlevée, on en sépare l'éther en la distillant avec précaution au bain-marie; il reste un liquide légèrement coloré et d'une odeur sui generis, qu'il nous parut inutile de chercher à purifier, et que nous fîmes par conséquent immédiatement bouillir avec une dissolution alcoolique de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus d'ammoniaque. Le liquide fut alors évaporé au bain-marie jusqu'à siccité, pour chasser l'alcool, puis le sel potassique obtenu fut décomposé par l'acide sulfurique étendu. La plus grande partie de l'acide mis en liberté se sépara sous la forme d'une couche huileuse, et put être recueillie à l'aide d'un entonnoir à robinet. Le peu qui était resté dissous dans le liquide fut obtenu à l'état de sel barytique, en distillant le liquide au moyen de la vapeur d'eau, et traitant le produit de la distillation par le carbonate de baryte ou successivement par l'hydrate de baryte et un courant d'acide carbonique.

Après avoir été séché sur du chlorure de calcium fondu, et purifié par la distillation fractionnée, l'acide nonylique formait, à la température ordinaire, un liquide incolore, oléagineux, à odeur faible, et dont le point d'ébullition, sous une pression barométrique réduite à 0° de 758,8 mm., se trouvait à 253°—255°, quand la colonne mercurielle du thermomètre était entièrement plongée dans la vapeur du liquide bouillant. Le poids spécifique, à 17°,5 C., s'élevait à 0,9065.

L'acide n'était que faiblement soluble dans l'eau. Sous l'influence de la vapeur d'eau il distillait, mais lentement; à basse température il se solidifiait en une masse cristalline feuilletée, qui commençait à fondre vers 10°. Comme il se pouvait, toutefois, que l'acide purifié par la distillation fractionnée contînt encore des traces de matières étrangères, exerçant surtout une influence notable sur le point de fusion, nous avons, pour déterminer ce point aussi exactement que possible, transformé une partie de l'acide en un composé bien cristallisable, le sel barytique, et après nous être assurés que ce sel donnait des résultats très nets à l'analyse, nous avons de nouveau mis l'acide en liberté. Il fondait maintenant à 12°—12°,5 C et devenait complétement solide à

11°,5 C. Le même point de fusion et de solidification nous fut aussi offert par l'acide décrit ci-dessus, après qu'il eut été exprimé plusieurs fois pendant les grands froids de l'hiver.

L'analyse élémentaire conduisit aux résultats suivants: 0,1834 gr. d'acide donnèrent 0,4586 gr. d'acide carbonique et 0,1886 gr. d'eau, par conséquent en centièmes:

trouvé.		calculé.
68,19	$\mathbf{C}$	68,35
11,42	$\mathbf{H}$	11,39

L'acide nonylique forme avec les bases des sels généralement bien caractérisés et dont plusieurs se laissent aussi obtenir cristallisés par dissolution dans l'alcool.

Les nonylates de potassium et de sodium se dissolvent facilement dans l'eau et peuvent être obtenus, quoique non sans peine, cristallisés en lamelles nacrées très minces. Le sel potassique paraît être décomposé par l'alcool chaud; du moins la solution, primitivement limpide, devient bientôt trouble.

Le nonylate d'ammonium cristallise aussi en lamelles irisées extrêmement minces. La solution aqueuse perd facilement de l'ammoniaque quand on la chauffe, et elle en perd lentement quand on l'abandonne à l'air; elle devient alors gélatineuse et ne peut plus être éclaircie au moyen de l'eau, mais si l'on ajoute un peu d'ammoniaque, elle reprend sa limpidité. Il paraît qu'ici, de même que dans le cas du nonylate de potassium (sous l'influence de l'alcool), il se forme un sel acide.

Nonylate de baryum (C, H, 7O<sub>2</sub>), Ba.

Ce sel a été préparé en mêlant l'acide avec un excès d'eau de baryte, faisant passer dans la dissolution bouillante un fort courant d'acide carbonique, et la filtrant à la température de l'ébullition; par le refroidissement, le sel cristallise en magnifiques lamelles, d'un éclat satiné. Il est très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante; il se dissout aussi à chaud dans l'alcool et s'en sépare à l'état cristallin pas le refroidissement. Ainsi préparé, il ne renferme pas d'eau de cristallisation. A l'analyse, 0,3671 gr. de sel donnèrent 0,1896 de sulfate de baryte,

de sorte qu'on a pour la proportion centésimale de baryum: trouvé 30,37, calculé 30,38.

Nonylate de calcium (C<sub>9</sub> H<sub>17</sub> O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Ca. Le sel qui correspond à cette formule s'obtient en précipitant une dissolution de chlorure de calcium par une dissolution concentrée de nonylate d'ammonium, lavant le précipité avec de l'eau, le séchant à l'air et le faisant cristalliser dans l'alcool absolu. Il forme de belles lamelles minces, d'un éclat satiné. 0,2544 gr. de ce sel ont fourni par calcination 0,0392 d'oxyde de calcium; pour (C<sub>9</sub> H<sub>17</sub> O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Ca on a donc: calcium trouvé 11,09, calculé 11,29.

Si l'on opère au contraire comme il a été dit pour la préparation du sel barytique, c'est-à-dire si l'on mélange l'acide nonylique avec de l'eau de chaux, qu'on sépare l'excès de chaux par un courant d'acide carbonique, qu'on filtre et qu'on évapore jusqu'à cristallisation, alors on obtient divers sels basiques. Le sel qui a cristallisé le premier formait de minces lamelles blanches, sans éclat satiné; il contenait 4,681 p. c. d'eau et, après avoir été desséché à 180°, 50,55 p.c. de calcium; car 0,2307 gr. de sel perdirent en poids 0,0108 par la dessiccation, et 0,2210 gr. du sel desséché donnèrent après calcination 0,1564 gr. d'oxyde de calcium. Ces nombres s'accordent assez bien avec la formule empirique  $(C_9 H_{17} O_2)_2 Ca + 12 Ca O + 3 H_2 O$ , laquelle exige 5 p. c. d'eau de cristallisation et, pour le sel desséché, 50,68 p. c. de calcium. — Le sel de la seconde cristallisation, obtenu en évaporant l'eau-mère de la première jusqu'à ce qu'il apparût de nouveau des traces de cristaux, consistait en la melles douées d'un faible éclat satiné; il contenait 3 p.c. d'eau et après dessiccation 23,99 p.c. de calcium, car 0,2996 gr. perdirent 0,0090 gr. par la dessiccation, et 0,2906 gr. de sel desséché laissèrent après calcination 0,0976 gr. d'oxyde de calcium. — Les troisième et quatrième cristallisations donnèrent des lamelles satinées, et conduisirent aux chiffres suivants: 3e. Après dessiccation, 0,1340 gr. laissèrent à la calcination 0,024 gr. d'oxyde de calcium, de sorte que le sel desséché contenait 12,793 p.c. de calcium. 4e. Par dessiccation, 0,1132 gr. perdirent 0,0053 gr., et 0,1079 gr. du sel desséché laissèrent à la calcination 0,0188 gr. d'oxyde de calcium, d'où il suit que ce sel contenait 12,445 p. c. de calcium. Les deux dernières cristallisations se rapprochaient donc du sel neutre, qui renferme 11,29 p.c. de calcium, tandis que la seconde indique un mélange peut-être dessels de la formule  $(C_9 H_{17} O_2)_2 Ca + CaO$ , qui exige 19,51 p. c. de calcium, et de  $(C_9 H_{17} O_2)_2 Ca + 2 CaO$ , qui en demande 25,8 p. c. Ces combinaisons ne nous ont toutefois pas paru offrir assez d'intérêt pour que nous ayons cherché à les obtenir à l'état de pureté; nous nous contentons d'en signaler l'existence.

Nonylate de cuivre (C, H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Cu.

Ce composé a été préparé en précipitant une dissolution de sel de cuivre par celle de nonylate d'ammonium; le précipité vert bleuâtre, lavé et séché, fut dissous dans l'alcool absolu; par l'évaporation spontanée de l'alcool, il s'en sépara des gouttes vert foncé, qui ensuite se solidifièrent en petits amas de cristaux. Ce sel est assez soluble dans l'alcool; à 260° il fond en un liquide limpide d'un vert foncé. 0,225 gr. du sel laissèrent après combustion 0,0467 gr. d'oxyde de cuivre; on a donc pour la proportion de cuivre dans (C, H, O, ), Cu: calculé 16,82, trouvé 16,58.

Nonylate de cadmium. Préparé de la même manière que le sel de cuivre, il forme de petites lamelles blanches brillantes, qui ne se dissolvent pas aussi facilement dans l'alcool que la combinaison cuivrique. Il fond à 96°; une fois fondu, il reste longtemps liquide, et finit par se solidifier en une masse radiée transparente.

Nonylate de zinc (C<sub>9</sub> H<sub>17</sub> O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Zn. Il a été obtenu exactement comme le sel cadmique, auquel il ressemble beaucoup. Il fond à 131°—132° C, et se solidifie rapidement en une masse cristalline; l'alcool bouillant le dissout beaucoup plus difficilement que le sel cadmique. Après combustion, 0,3302 gr. ont laissé 0,066 gr. d'oxyde de zinc.

Nonylate de plomb. L'acétate neutre de plomb fournit un précipité blanc par le nonylate d'ammonium. Ce précipité toutefois n'est pas le sel neutre, mais probablement un mélange de celui-ci avec des sels basiques; en effet, différentes analyses, tant du sel purifié par des lavages que du sel obtenu par cristallisation

dans l'alcool, ont constamment donné trop de plomb; mais toujours de façon qu'on ne pouvait pas en déduire de formule, pas plus que pour le précipité fourni par l'acétate basique de plomb. Le sel obtenu, comme il vient d'être dit, par cristallisation dans l'alcool, formait une poudre granuleuse et avait son point de fusion vers 91°—92° C.

Nonylate d'argent C<sub>9</sub> H<sub>17</sub> O<sub>2</sub>. Ag. C'est un précipité blanc, floconneux, très difficilement soluble, même dans l'eau bouillante. Après calcination, 0,1124 gr. ont laissé 0,0458 gr. d'argent; proportion d'argent dans C<sub>9</sub> H<sub>17</sub> O<sub>2</sub> Ag.: calculé 40,75, trouvé 40,74.

Ether methylnonylique C<sub>9</sub> H<sub>17</sub> O<sub>2</sub>. C H<sub>3</sub>. Ce composé est un liquide incolore, à odeur agréable. Sous une pression barométrique réduite à 0° de 756,83 mm. il bouillait à 213°—214°, quand la colonne mercurielle du thermomètre était entièrement immergée dans la vapeur du liquide bouillant. La densité était de 0,8765 à 17°,5 C. Pour préparer cet éther, on a mélangé des volumes égaux d'alcool méthylique et d'acide nonylique avec un demi-volume d'acide sulfurique concentré, puis on a chauffé quelque temps au bain-marie, ajouté de l'eau, séparé l'éther, lavé et soumis à la distillation. A l'analyse élémentaire, 0,18 gr. ont donné 0,4594 gr. d'acide carbonique et 0,1893 gr. d'eau; réduisant en centièmes, on a donc:

calculé.		trouvé.
69,76	$\mathbf{C}$	69,61
11,62	$\mathbf{H}$	11,68.

Ether éthylnonylique C<sub>9</sub> H<sub>17</sub> O<sub>2</sub>. C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>. Il a été préparé par la même méthode que l'éther précédent. Il possède également une odeur très agréable, et forme un liquide incolore, qui bouillait à 227°—228° sous une pression réduite à 0° de 756,92 mm., la colonne mercurielle du thermomètre étant entièrement enveloppée par la vapeur. La densité était de 0,8655 à 17°,5 C. Voici les résultats de l'analyse élémentaire: 0,2358 gr. ont donné 0,6572 gr. d'acide carbonique et 0,2720 gr. d'eau; en centièmes:

calculé.		trou <b>v</b> é.
70,96	$\mathbf{C}$	70,62
11,82	$\mathbf{H}$	11,90

Tels sont les composés que nous avons dérivés de l'acide nonylyque, et qui, ayant fourni beaucoup de faits traduisibles en
chiffres, nous paraissent suffire pour le caractériser complétement.
Quant à sa constitution, le titre de ce mémoire montre déjà que
nous regardons notre acide comme l'acide normal, bien que cela
ne soit pas encore absolument prouvé. Voici les raisons sur lesquelles notre opinion se fonde.

Il est d'abord évident que la constitution de l'acide doit s'accorder avec celle de l'alcool octylique qui a servi à le préparer, car rien n'a été changé à celui-ci, si ce n'est que le groupe hydroxyle OH a été remplacé par le groupe carboxyle CO<sub>2</sub> H. Précédemment, l'un de nous 1), se laissant guider par les idées de M. Schorlemmer sur les hydrocarbures de la série du méthane 2),

avait donné la formule 
$${^{C}_{OH}}^{2}$$
  $\left< {^{CH}_{2}} - {^{CH}_{2}} - {^{CH}_{2}} - {^{CH}_{2}} - {^{CH}_{2}} - {^{CH}_{2}} - {^{CH}_{3}} \right>$ 

comme représentant la constitution probable de cet alcool octylique. Cela reposait d'ailleurs sur l'identité plus que probable de l'hydrocarbure dérivé de l'alcool avec l'octane que M. Schorlemmer avait retiré de l'huile de ricin, et pour lequel il avait adopté la formule de structure  $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2$ 

lemmer a toutefois été conduit à abandonner sa première opinion, et aujourd'hui il regarde l'octane en question comme l'hydrocarbure normal 3). Nous sommes d'un avis tout à fait semblable pour ce qui concerne l'hydrocarbure dérivé de l'alcool octylique naturel. L'élévation du point d'ébullition de cet alcool rend très probable que les atomes de carbone y forment une série continue, et s'il en est ainsi, on doit, pour rester conséquent, regarder aussi comme combinaisons normales tant l'acide octylique dérivé

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. T. CLII, p. 17.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) *Ibid*, T. CXLVII, p. 214 et 222.

<sup>\*)</sup> Ibid., T. CLXI, p. 281.

de cet alcool par oxydation, que l'acide nonylique que nous avons décrit ci-dessus; cet acide a donc la formule:

Un fait très digne de remarque, c'est l'abaissement du point de fusion de l'acide nonylique et de ses sels, comparativement à celui de l'acide octylique et de ses combinaisons. L'acide nonylique fond, en effet, à 12°—12°,5; l'acide octylique, qui renferme un atome de carbone de moins, fond, dans les mêmes circonstances, entre 15° et 16°; l'acide caprique, d'après différents observateurs, vers 30°. Il se peut qu'il règne ici une régularité spéciale, en ce sens que les acides contenant un nombre pair d'atomes de carbone auraient toujours un point de fusion relativement plus élevé que les acides à nombre impair d'atomes de carbone. Pour le moment, toutefois, il est impossible de rien décider à cet égard; les termes supérieurs de la série ont été encore trop peu étudiés pour qu'on puisse découvrir des règles déterminées concernant les différences des points de fusion.

Une circonstance analogue se présente lorsqu'on considère le point d'ébullition de l'acide nonylique et qu'on le compare aux points d'ébullition des acides gras voisins; ici également on trouve des anomalies, dont l'explication ne pourra être donnée que par des recherches ultérieures. A ce qu'il semble, la différence entre les points d'ébullition des termes successifs de la série diminue à mesure que la proportion de carbone s'élève, tout comme M. Schorlemmer l'a observé pour les hydrocarbures saturés 1). Le tableau suivant, qui contient les points d'ébullition des acides gras dont la constitution peut provisoirement être regardée comme normale, ainsi que les points d'ébullition de leurs éthers éthyliques, permettra de mieux apprécier cette remarque.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., T. CLXI, p. 263. — Voir aussi: Linneman, Ibid., T. CLXII, p. 39.

Noms des acides.	Points d'ébullition des acides.	Points d'ébullition des éthers éthyliques.
acide acétique	118° (Linnemann)	77° (Linnemann)
propionique	140°,6 (Linnemann)	98°,8 (Linnemann)
butyrique	162°,3 (Linnemann)	121° (Linnemann)
valérianique	184° (Lieben et Rossi)	manque
caproïque	204°,5—205°(LiebenetRossi)	166°,5—167°,5 (Fr. et Z.)
" heptylique	219°—222° (Schorlemmer) 223°—224° (Franchimont)	187°—188° (Franchimont) •)
	232°—234° (Zincke)	207°-208° (Fr. et Z.)
nonylique	2530—254° (Fr. et Z.)	227°-228° (Fr. et Z.)
<b>y</b> -	268°—270° (Grimm)	243° ? (Fincker)

Il va sans dire que la comparaison de ces points d'ebullition ne peut se faire qu'avec certaines réserves, attendu que les données proviennent de différents observateurs, et que par conséquent, selon toute probabilité, l'expérience n'a pas toujours eu lieu dans les mêmes conditions. Le point d'ébullition de l'acide octylique doit être déterminé de nouveau; celui que nous donnons pour l'éther est déjà le résultat d'une nouvelle détermination.

Il nous reste maintenant à dire un mot touchant la question de savoir si notre acide nonylique est identique ou non avec les acides pélargoniques obtenus antérieurement. Le lecteur aura sans doute déjà reconnu qu'il y a accord entre eux sous beaucoup de rapports, et différence sous quelques autres. C'est ainsi, par exemple, que les sels barytiques paraissent tous avoir le même aspect extérieur et cristalliser à l'état neutre et anhydre de leurs dissolutions aqueuses bouillantes.

<sup>1)</sup> Nous ne doutons pas que, lorsque l'occasion se présentera de faire une nouvelle détermination de ce point d'ébullition, nous ne trouvions un nombre de 3 à 5 degrés plus élevé que celui admis ici, lequel est un point d'ébullition non corrigé et obtenu avec un thermomètre inexact.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Il est probable que ce point d'ébullition est également non corrigé et par conséquent inexact.

<sup>\*)</sup> Encore inédit.

Le point d'ébullition de l'acide préparé par M. Giesecke offre bien quelque différence, mais il est possible que s'il était corrigé, ou s'il était déterminé à l'aide de notre instrument, il arriverait à coıncider avec celui que nous avons obtenu; le désaccord est plus grand quant au point de fusion; par contre, les propriétés du sel de cuivre sont à peu près les mêmes. Les divergences les plus fortes sont celles que présentent les résultats de M. Cahours, ce qui autorise peut-être à soupçonner que ce chimiste a opéré sur un acide très impur.

ne paraît donc pas impossible qu'un seul acide gras à neuf atomes de carbone soit en ce moment connu; au moins peut-on admettre, provisoirement, que l'acide obtenu par l'oxydation de l'huile de rue doit être regardé comme identique avec celui qui dérive de l'alcool octylique. Le radical alcoolique à neuf atomes de carbone, contenu dans rue, aura dans ce cas la même structure que l'huile de l'alcool octylique retiré des fruits d'Heracleum; l'acide caprique qui se trouve dans l'huile empyreumatique du vin devra aussi posséder une constitution analogue, puisque, d'après les recherches de MM. Gorup-Besanez et Grimm 1), l'acétone nonylméthylique, dérivée de cet acide, est identique avec l'acétone de l'huile de rue.

Toutefois, nous ne pourrons résoudre ces questions avec une entière certitude, que lorsque nous aurons nous mêmes prépart l'acide nonylique au moyen de l'huile de rue, et que nous l'aurons soigneusement comparé avec celui qui fait l'objet du présent mémoire. Telle a été en effet, dès le commencement, notre intention; mais jusqu'ici nous n'avons pu nous procurer de l'huile de rue d'une qualité convenable, et nous sommes donc forcés d'attendre le produit de la récolte de cette année pour achever notre travail dans la direction indiquée.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., T. CXLVII, p. 245.

## SUR LE GENRE

# MORONOPSIS GILL (PARADULES BLKR.)

ET SES ESPÈCES

INDO-ARCHIPÉLAGIQUES,

PAR

#### P. BLEEKER.

### MORONOPSIS GILL = Paradules Blkr.

Corpus oblongum compressum squamis ctenoideis magnis vel mediocribus vestitum. Caput superne, rostro maxillisque alepidotum. Maxilla inferior superiore vix protractili longior. Dentes pluriseriati parvi, maxillis, vomerini, palatini, pterygoidei. Ossuborbitale anterius praeoperculumque serrata. Operculum spinis 2. Pinnae, pectorales acutae, dorsalis valde emarginata spinis 9 vel 10, analis spinis 3 et radiis 10 ad 13. B. 6.

Rem. L'espèce type de Dules de la grande Histoire naturelle des poissons est d'un genre fort distinct de celui auquel appartiennent les espèces Cuviériennes de Dules de la Mer des Indes. Ce type, le Dules auriga, est du groupe des Serranini, et les espèces indiennes de Dules des auteurs s'en distinguent génériquement, tant par le sousorbitaire dentelé et par les deux épines operculaires, que par la forme pointue des pectorales, par la forme et par les nombres de la dorsale et de l'anale molles et par la gaîne squameuse de la dorsale et de l'anale. Les espèces insulindiennes connues ne sont qu'au nombre de trois, dont voici les caractères les plus essentiels.

I. Environ 50 écailles dans la ligne latérale et 18 écailles sur une rangée transversale, dont 5 entre la ligne latérale et la première épine dorsale. Anale molle plus longue que la dorsale molle. Caudale à cinq bandes brunes, dont la médiane longitudinale et deux transversales sur chaque lobe. Partie libre de la queue beaucoup plus longue que haute. D. 10/10 ou 10/11. A. 3/11 ou 3/12.

## 1. Moronopsis taeniurus Gill.

- II. Environ 40 écailles dans la ligne latérale et 14 écailles sur une rangée transversale, dont 4 à 5 (4½) entre la ligne latérale et la première épine dorsale.
  - A. Anale molle plus longue que la dorsale molle. Epine dorsale postérieure beaucoup plus longue que la pénultième. Bord postérieur du préopercule concave. Caudale à bord postérieur noirâtre. A. 3/11 à 3/13.

## 2. Moronopsis ciliatus Gill.

B. Anale molle plus courte que la dorsale molle. Epine dorsale postérieur pas beaucoup plus longue que la pénultième. Bord postérieur du préopercule droit. Caudale à large tache brune sur chaque lobe. A. 3/10 à 3/11.

## 3. Moronopsis rupestris Gill.

## Moronopsis taeniurus Gill.

Moron. corpore oblongo compresso, altitudine 2¾ ad 3 in ejus longitudine absque-, 3¾ ad 4 in ejus longitudine cum pinna caudali; latitudine corporis 2¼ ad 2½ in ejus altitudine; capite 3 et paulo ad 3⁴/₅ in longitudine corporis absque-, 4 et paulo ad 4¾ in longitudine corporis cum pinna eaudali; altitudine capitis 1 et paulo-, latitudine capitis 2 ad 2 et paulo in ejus longitudine; oculis diametro 2¾ ad 3 in longitudine capitis, diametro ¾ ad 1 distantibus; osse suborbitali anteriore denticulis conspicuis serrato; maxilla superiore maxilla inferiore breviore, sub oculi parte anteriore desinente 3 fere ad 3 in longitudine capitis; dentibus pluriseriatis, vomerinis in thurmam ∧ formem-, palatinis

utroque latere in vittam gracillimam-, pterygoideis utroque latere in thurmam oblongam dispositis; squamis praeoperculo in series 9 transversas dispositis; praeoperculo margine posteriore obliquo, rectiusculo vel concaviusculo, dentibus angularibus dentibus margine inferiore non vel vix majoribus; operculo spinis 2 inferiore superiore multo longiore; linea laterali parum curvata, squamis 50 circ. in linea laterali angulum aperturae branchialis superiorem inter et basin pinnae caudalis, 18 in serie transversali basin pinnae ventralis inter et pinnam dorsalem, 5 lineam lateralem inter et vaginae pinnae dorsalis squamosae partem anteriorem; cauda parte libera multo longiore quam postice alta; pinna dorsali basi vagina squamosa humillima inclusa; dorsali spinosa spinis mediocribus 5ª ceteris longiore corpore duplo circ. humiliore, penultima quam ultima non multo breviore; dorsali radiosa dorsali spinosa non ad vix altiore, angulata, margine superiore rectiuscula vel concaviuscula; pectoralibus et ventralibus acutis capite absque rostro non ad paulo brevioribus; anali basi vagina squamosa mediocri inclusa, spina posteriore ceteris longiore, parte radiosa dorsali radiosa paulo longiore, angulata, margine inferiore concaviuscula; caudali lobis acutis capite non ad paulo longioribus; colore corpore superne coerulescente-viridi, inferne argenteo; iride flava; pinnis flavescentibus, dorsali radiosa basi et superne-, anali radiosa inferne fuscescentibus; caudali utroque lobo fasciis 2 latis transversis fuscis vel nigricantibus et medio vitta longitudinali fusca vel nigricante.

B. 6. D. 10/10 vel 10/11. P. 2/12. V. 1/5. A. 3/11 vel 3/12. C. 1/15/1 et lat. brev.

Syn. Sasawar Ren., Poiss. Mol. I tab. 19 fig. 108.

Dules taeniurus CV., Poiss. III p. 85; Blkr, Verh. Bat. Gen. XXII Perc. p. 49; Günth., Cat. Fish. I p. 267; Kner, Zool. Reis. Novara, Fisch. p. 47.

Perca argentea Benn., Fish. Ceyl. p. 22 tab. 22.

Dutes Bennetti Blkr, Verh Bat. Gen. XXV Nalez. ichth. Bengal. p. 36; Peters, Uebers. Fisch. Mossamb. Arch. Naturgesch. 1855. I p. 238; Günth., Cat. Fish. I p. 270.

Dules argenteus Klunz, Syn. Fisch. R. M. Verh. zool. bot. Ges. Wien. XX p. 730.

Paradules taeniurus Blkr, Mem. faun. ichth. Chine, Ned. T. Dierk. IV p. 139.

Hab. Java (Pagotang, Bantam); Sumatra (Benculen); Buro (Kajeli), in fluviis.

Longitudo 15 speciminum 75" ad 160".

Rem. Des dix espèces de Moronopsis, décrites par les auteurs, plusieurs ne sont manifestement que nominales, mais plusieurs d'entre elles ne sont qu'imparfaitement connues et mal décrites ou mal figurées. L'espèce actuelle est, à n'en pas douter, la même que le Dules taeniurus CV. et le Perca argentea Benn. (Dules Bennetti Blkr ol.). Elle est caractérisée par les 50 écailles dans la ligne latérale, par les 10 épines et les 10 ou 11 rayons à la dorsale, par la longueur de l'anale molle qui dépasse celle de la dorsale molle, par les cinq bandes brunes de la caudale, etc. — Le taeniurus s'étend, hors l'Inde archipélagique, à l'ouest jusqu'aux côtes de Ceylan, de Mozambique et dans la Mer rouge, et à l'est jusqu'à l'île de Taiti.

# Moronopsis ciliatus Blkr.

Moron. corpore oblongo compresso, altitudine 2% ad 3 fere in ejus longitudine absque-, 3½ ad 3¾ in ejus longitudine cum pinna caudali; latitudine corporis 2 et paulo ad 2½ fere in ejus altitudine; capite 3 ad 4 in longitudine corporis absque-, 4 ad 5 et paulo in longitudine corporis cum pinna caudali; altitudine capitis 1 ad 1 et paulo-, latitudine capitis 1¾ ad 2 in ejus longitudine; oculis diametro 2½ ad 3 fere in longitudine capitis, diametro ¾ ad 1 fere distantibus; denticulis osse subborbitali anteriore sat conspicuis subaequalibus: maxilla superiore maxilla inferiore breviore, sub medio oculo desinente 2 ad 2¼ in longitudine capitis; dentibus pluriseriatis, vomerinis in thurmam ∧ formem-, palatinis utroque latere in vittam gracillimam, pterygoideis utroque latere in

thurmam oblongo-ovalem dispositis; squamis praeoperculo in series 7 vel 8 transversas dispositis; praeoperculo margine posteriore concavo vel concaviusculo angulo dentibus denticulis margine inseriore conspicue majoribus; operculo spinis 2 inferiore superiore longiore; linea laterali vix curvata; squamis 40 vel 41 in linea laterali angulum aperturae branchialis superiorem inter et basin pinnae caudalis, 14 in serie transversali basin pinnae ventralis inter et pinnam dorsalem, 4 vel 5 lineam lateralem inter et vaginae pinnae dorsalis squamosae partem anteriorem; cauda parte libera longiore quam postice alta; pinna dorsali basi vagina squamosa humili inclusa; dorsali spinosa spinis mediocribus, 4ª, 5ª et 62 ceteris longioribus corpore duplo ad plus duplo humilioribus, penultima quam ultima multo breviore; dorsali radiosa dorsali spinosa non ad paulo altiore, angulata, margiue superiore rectiuscula vel concaviuscula; pectoralibus et ventralibus acutis capite absque rostro non ad paulo brevioribus; anali basi vagina squamosa mediocri inclusa, spina posteriore ceteris longiore, parte radiosa dorsali radiosa conspicue longiore, angulata, margine inferiore rectiuscula vel concaviuscula; caudali lobis acutis capite non ad vix brevioribus; colore corpore superne coerulescente-viridi, inferne argenteo; iride flava; squamis corpore superne lateribusque interdum maculis sparsis fuscis vel singulis squamis macula parva fusca; pinnis flavis vel flavescente-hyalinis, dorsali radiosa superne, anali radiosa inferne, caudali postice et frequenter etiam superne et inferne fuscis vel nigricantibus, caudali medio interdum vitta transversa fusca; pinnis imparibus mollibus interdum maculis fuscis variegatis.

B. 6. D. 10/10 vel 10/11 vel 10/12. P. 2/11. V. 1/5. A. 3/11 vel 3/12 vel 3/13. C. 1/15/1 et lat. brev.

Syn. Perca ciliata K. v. H., CV., Poiss. II p. 38.

Percichthys ciliata Gunth., Cat. Fish. I p. 62.

Dules marginatus CV., Poiss. II p. 87, VII p. 356; Voy. Pôl. Sud. Dum. d'Urville Poiss. p. 41 tab. 3 fig. 3?; Blkr., Diagn. n. beschr. vischs. Sumatra, Nat. T. Ned. Ind. III p. 573; Günth., Catal. Fish. I p. 268.

Dules maculatus CV., Poiss. VII p. 357; Blkr, Vierde bijdr. ichth. Amboina, Nat. T. Ned. Ind. V p. 333.

Dules malo CV., Poiss. VII p. 360; Less., Zool. Voy. Coquille II p. 223; Voy. Astrol. Dum. d'Urv. p. 43 tab. 3 fig. 4; Günth., Cat. Fish. I p. 270.

Dules leuciscus Jen., Zool. Beagle, Fish. p. 223.

Kuhlia ciliata Gill, Synops Subfam. Percin., Proc. Ac. nat. sc. Philad. 1861 p. 48.

Paradules marginatus Blkr, Sept. notic. ichth. Céram, Ned. T. Dierk. I p. 257.

Kissa Manad., Godidi-ajer-tawar, Dewang, Ariwangan, Batjan.; Tjiptjip Amboin.

Hab. Java (Bantam); Bali (Boleling); Sumatra (Padang, Trussan, Priaman, Siboga); Nias; Celebes (Maros, Manado, Sawangan, Grorontalo); Batjan (Labuha); Buro (Kajeli); Amboina; Ceram (Ruwata, Wahai) in fluviis.

Longitudo 37 speciminum 60" ad 201".

Rem. Les Dules marginatus, maculatus et malo de la grande Histoire naturelle des Poissons ne sont probablement qu'une seule espèce, savoir, celle que les célèbres auteurs de cet ouvrage monumental avaient déjà indiquée, dans un volume antérieur, sous le nom de Perca ciliata K. V. H. Les Perches ne se trouvent nulle part dans l'Inde archipélagique, et je ne doute pas que le Perca ciliata de Kuhl et Van Hasselt ne soit de l'espèce actuelle. J'ai donc dû lui conserver le nom spécifique proposé par ces infortunés naturalistes.

Le ciliatus est du groupe où l'on ne trouve qu'une quarantaine d'écailles dans la ligne latèrale. Il s'y distingue par la longueur de l'anale molle, qui dépasse notablement celle de la dorsale molle, et puis encore par le bord postérieur plus ou moins concave du préopercule, par la longueur de la dernière épine dorsale qui est beaucoup plus longue que la neuvième, par la bordure noire de la caudale, etc. Les taches brunes du corps et des nageoires ne sont point constantes et ne sont pas par conséquent d'une valeur

spécifique. — Si le rapprochement que je viens de faire du Dules malo CV. est juste, le ciliatus habite aussi l'île de Taiti.

## Moronopsis rupestris Gill.

Moron. corpore oblongo compresso, altitudine 24 ad 3 fere in ejus longitudine absque-, 3 et paulo ad 3¾ in ejus longitudine cum pinna caudali; latitudine corporis 2 et paulo ad 21/2 in ejus altitudine; capite 2% ad 3 et paulo in longitudine corporis absque-, 3<sup>2</sup>/<sub>5</sub> ad 4 in longitudine corporis cum pinna caudali; altitudine capitis 1 et paulo-, latitudine capitis 2 circ. in ejus longitudine; oculis diametro 2½ ad 3 in longitudine capitis, diametro ¾ ad 1 fere distantibus; denticulis osse suborbitali anteriore parum conspicuis subaequalibus; maxilla superiore maxilla inferiore paulo breviore, sub medio oculo desinente, 2 et paulo in longitudine capitis; dentibus pluriseriatis, vomerinis in thurmam A formem-, palatinis utroque latere in vittam gracilem-, pterygoideis utroque latere in thurmulam oblongam dispositis; squamis praeoperculo in series 6 transversas dispositis; praeoperculo margine posteriore rectiusculo non emarginato angulo dentibus dentibus margine inferiore non majoribus; operculo spinis 2, inferiore superiore longiore; linea laterali vix curvata; squamis 40 ad 42 in linea laterali angulum aperturae branchialis superiorem inter et basin pinnae caudalis, 14 in serie transversali basin pinnae ventralis inter et pinnam dorsalem, 4 vel 5 lineam lateralem inter et vaginae pinnae dorsalis squamosae partem anteriorem; cauda parte libera paulo ad non longiore quam postice alta; pinna dorsali basi vagina squamosa humili inclusa; dorsali spinosa spinis mediocribus 4aet 5a ceteris longioribus corpore duplo fere humilioribus, penultima quam ultima non multo breviore; dorsali radiosa dorsali spinosa non ad paulo altiore, angulata, margine superiore rectiuscula vel convexiuscula; pectoralibus et ventralibus acutis capite absque rostro brevioribus; anali basi vagina squamosa humili inclusa, spina posteriore ceteris longiore, parte radiosa dorsali radiosa vulgo breviore numquam longiore angulata, margine inferiore rectiuscula; caudali lobis

acutis capite paulo brevioribus; colore corpore superne coerulescenteviridi, inferne argenteo; iride flavescente; squamis corpore singulis basi vulgo macula fuscescente; pinnis aurantiacis vel flavis, dorsali radiosa apicem versus fuscescente, caudali utroque lobo ante apicem macula magna fusca apice ipso albescente, anali basi vulgo maculis fuscescentibus vittam longitudinalem efficientibus.

B. 6. D. 10/10 vel 10/11 vel 10/12. P. 2/11 vel 2/12. V. 1/5. A. 3/10 vel 3/11. C. 1/15/1 et lat. brev.

Syn. Centropomus rupestris Lac., Poiss. IV p. 252, 273?

Dules rupestris CV., Poiss. III p. 89, VII p. 359? Guér., Icon. Règn. anim. Poiss. tab. 6 fig. 2?; Blkr, N. bijdr. ichth. Timor, Nat. T. Ned. Ind. VI p. 209; Günth., Cat. Fish. I p. 208?

Dules vanicolensis et quamensis CV., Poiss. VII p. 359; QG., Zool. Voy. Pôle Sud, Poiss. p. 42 tab. 3 fig. 2?; Günth., Cat. Fish. I p. 269?

Paradules rupestris Blkr, Enum. espèc. poiss. Amb. Ned. T. Dierk. II p. 276.

Therapon unicolor var. Kner, IV Folge n. Fische Mus. Godeffr. Sitzber, Ak. Wiss. Bd. 58 1868 p. 300 tab. 2 fig. 4? Godidi-ajer-tawar Batjan., Tjiptjip Amb.

Hab. Timor (Kupang); Batjan (Labuha); Buro (Kajeli); Amboina; in fluviis.

Longitudo 9 speciminum 55" ad 102".

Rem. Je rapporte à l'espèce actuelle les Dules vanicolensis et guamensis CV. Du reste l'espèce est fort voisine du Moronopsis ciliatus, dont cependant elle se distingue par l'anale molle, qui est constamment plus courte que la dorsale molle, par la proportion des deux dernières épines dorsales, qui ne diffèrent pas tant en longueur, par la forme du bord postérieur du préopercule, qui n'est point concave, et par la large tache noire sur chaque lobe de la caudale. Le rupestris a été trouvé, hors l'Insulinde, à l'île Maurice, et aux îles Fidji et Oualan.

La Haye, Avril 1872.

## SUR LE LIQUIDE DES LARVES DE CIMBEX,

PAR

#### A. J. VAN ROSSUM.

On sait que les larves des Tenthrédinés du genre Cimbex présentent aux côtés du corps des ouvertures, par lesquelles elles font jaillir, lorsqu'on les touche, un liquide coloré en vert. Ce liquide constitue pour les larves un moyen de défense, qui leur sert à éloigner leurs ennemis, tels que les ichneumons, les oiseaux, etc. On a supposé qu'il était doué de propriétés caustiques, mais en ne possédait du reste, que je sache, aucune notion exacte sur sa nature. Tout récemment l'occasion s'est offerte à moi de recueillir ce liquide en assez grande quantité pour qu'il fût possible de le soumettre à quelques essais. Ce sont les résultats de cet examen dont je vais rendre compte.

Au mois de Septembre de cette année, je rencontrai ici un aune blanchâtre (Alnus incana), qui était convert d'une multitude de larves de Cimbex connata. Lorsqu'on les touchait légèrement, elles lançaient avec une grande force, même jusqu'à une distance de plus de deux pieds, un liquide d'une belle couleur verte. Soupçonnant que ce liquide pouvait avoir, de même que l'humeur des fourmis et celle des petits coléoptères appelés bombardiers, des propriétés acides, je laissai les larves émettre leur jet sur du papier

bleu de tournesol. Mais la couleur bleue ne fut altérée en rien. Lorsque ensuite je touchai les larves avec des bandelettes de papier rouge de tournesol, il se forma de petites taches bleues aux endroits où le papier avait été aspergé. — Chauffées légèrement, les gouttelettes du liquide perdaient un peu d'eau, commençaient à se gonfler et à devenir opaques, et se changeaient en une matière gluante. Chauffées sur une lame de platine, elles brûlaient, en répandant l'odeur caractéristique et bien connue qui accompagne la combustion de certaines substances azotées, telles que les cheveux, la viande, etc.; finalement il restait une cendre blanche, qui présentait une réaction fortement alcaline. Quand on chauffait les gouttelettes dans un petit tube avec de l'hydrate de soude, elles laissaient dégager de l'ammoniaque.

Pour obtenir quelque éclaircissement au sujet de la composition de ce liquide, les feuilles d'aune, sur lesquelles les larves vivaient roulées sur elles-mêmes, furent cueillies avec tous les soins possibles. Les feuilles furent alors tenues au-dessus d'une capsule de porcelaine, et les larves touchées doucement avec une petite baguette. Une fine pluie de gouttelettes descendit sur les parois de la capsule, formant en quelques points des globules d'écume. A l'aide d'un peu d'eau distillée on rassembla ces gouttelettes, puis la dissolution étendue, ainsi obtenue, fut soumise aux expériences suivantes.

- 1º. Le liquide fut bouilli. Vers 50° C. il commence à se troubler; bientôt après on voit se précipiter de gros flocons, qui à une douce chaleur se dissolvent dans une lessive de soude.
- 2°. Le liquide fut traité par des acides. Les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique étendus produisent des précipités blancs, floconneux. L'acide nitrique concentré colore ces flocons en jaune et les dissout. Dans l'acide chlorhydrique concentré ils sont solubles avec coloration brune. L'acide phosphorique tribasique et l'acide acétique ne déterminent pas de précipité; mais si à ces dissolutions acides on ajoute du ferrocyanure ou du ferricyanure de potassium, il se forme des précipités volumineux, qui sont solubles dans la lessive de soude.

3°. Plusieurs sels, par exemple le bichlorure de mercure, l'acétate de plomb, le sulfate de cuivre, occasionnent des précipités. On a également obtenu un précipité par l'alcool, l'acide tannique, l'aniline et l'acide carbolique. Si l'on fait bouillir le liquide avec une dissolution de nitrate acide de mercure, il se forme une matière d'une couleur rouge foncé.

Il résulte de ces expériences, que le liquide des larves de Cimbex est une dissolution assez concentrée d'une matière protéinique, qui a la plus grande ressemblance avec l'albumine. La réaction alcaline, la propriété de se coaguler par la chaleur, et la manière de se comporter en présence des acides sont déjà caractéristiques d'une dissolution d'albumine, et les autres réactions ne font que confirmer cet aperçu. Il m'a aussi été facile de mettre en évidence, par la formation du composé hépatique, un élément qui ne manque jamais dans les matières protéiniques, savoir le soufre. De même que l'albumine, le liquide des larves possède aussi la propriété de se transformer par l'agitation en une substance écumeuse; une certaine quantité du liquide, qui avait été fortement secouée dans une éprouvette, présentait entièrement l'aspect du blanc d'œuf battu.

Après que la matière protéinique avait été précipitée par l'ébullition de la liqueur faiblement acidulée, le liquide filtré ne donnait plus, par l'évaporation, qu'une quantité extrêmement petite d'un résidu blanc.

Au sujet de la matière colorante verte, je n'ai rien pu constater de particulier. L'albumine, en se coagulant, précipite aussi la matière colorante, de sorte que quelques flocons sont teints en vert clair, tandis que le liquide lui-même perd toute trace de coloration. Les alcalis changent la couleur verte en vert jaunâtre. Il se pourrait que la matière colorante ne fût autre chose que de la chlorophylle provenant des feuilles de l'aune.

Outre le liquide du Cimbex connata, j'ai encore étudié celui du Cimbex Sylvarum, qui m'a fourni les mêmes résultats; la couleur du liquide de cette dernière espèce est toutefois d'un vert plus clair.

En général, ces matières possèdent très peu d'odeur et de saveur; la saveur rappelle celle de la feuille d'aune. Bien que le liquide ait une réaction alcaline, il ne me paraît pas probable qu'il soit redouté des ennemis des larves de tenthrédines à raison de propriétés caustiques. Peut-être la frayeur produite par l'aspersion inattendue avec un liquide visqueux et écumeux est-elle déjà suffisante pour faire renoncer l'ennemi à ses projets d'attaque. En outre, la peau de la larve elle-même devient glissante dans cette occurrence, de sorte que les ichneumons doivent alors trouver plus de difficulté à y appliquer leurs œufs.

Enschedé, Octobre 1871.

## ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

## Sciences exactes et naturelles.

SUR LES CRISTALLITES.

## ÉTUDES CRISTALLOGÉNÉTIQUES,

PAR



Cristallites dans les roches silicatées.

Une assertion qui ne laissera pas de causer quelque surprise, c'est que des recherches microscopiques assez nombreuses sur les roches silicatées naturelles ne m'ont fourni que très peu de matériaux pour la solution des questions générales concernant la formation et la signification physique des cristallites. Il est vrai que les élèments principaux de cette solution doivent nécessairement être cherchés dans des travaux synthétiques; mais pourtant il était naturel de s'attendre à trouver, sous le rapport de l'abondance et de la variété des cristallites, une analogie directe entre les matières scoriacées et vitreuses artificielles et les roches qui par leur pâte vitreuse, ou par d'autres caractères irrécusables, se font connaître pour produits de solidification pyrogénée. Et en effet, cette analogie se manifeste aussi avec une entière évidence, à condition seulement de donner à la comparaison entre les produits artificiels et naturels sa base véritable et légitime.

ARCHIVES NÉERLANDAISES, T. VII.

Il faut se rappeler d'abord que les cristallites les plus nets et les plus instructifs se trouvent dans les laitiers très basiques. Or, dans les roches qui par leur composition chimique générale se rapprochent le plus de ces laitiers, il n'y a ordinairement qu'une fraction imperceptible du magma qui ne soit pas convertie en minéraux cristallins proprement dits. Si dans les masses insignifiantes des laitiers, pourvu qu'ils soient suffisamment fluides, il s'opère déjà en général un groupement régulier des parties similaires, il est clair que dans les puissantes masses des basaltes naturels, dont le refroidissement a eu lieu avec une extrême lenteur, la force de cristallisation a pu s'excercer beaucoup plus librement, et que, par suite, il n'est resté ni espace ni matière pour une individualisation incomplète. Nous verrons que, là où la nature nous offre des verres basiques, les productions cristallitiques ne manquent pas non plus; mais de pareils verres naturels sont en réalité très rares. Du reste, les produits artificiels qui nous ont servi pour la démonstration des cristallites ne constituaient aussi, sous le rapport de la composition chimique et des conditions du refroidissement, que des cas isolés et particulièrement favorables, auxquels on pourrait opposer des centaines d'exemples de scories moins instructives ou simplement vitreuses. Pour les roches naturelles, il est déjà très difficile d'en réunir une douzaine de variétés différentes dans lesquelles du verre basique forme une partie essentielle de la masse.

La plupart des verres naturels et des roches "semi-vitreuses" diffèrent très notablement de nos laitiers de haut fourneau par leur richesse beaucoup plus grande en silice, et dans ceux des produits artificiels, tels que les verres à vitre ou à glace, qui sont plus acides et plus pauvres en protoxyde de fer, les cristallites caractéristiques, à articulation axiale, disparaissent aussi en grande partie, tout comme dans les matières minérales correspondantes. La dévitrification sphérolithique, la plus commune dans ces verres artificiels, constitue aussi une forme très ordinaire de solidification chez les roches naturelles, mais elle ne fournit que peu d'éclaircissement pour la théorie exacte de la cristallisation.

Tels sont donc les motifs qui rendent l'étude microscopique des roches assez infructueuse pour la caractérisation et l'explication de l'état de passage cristallitique. A elle seule, cette étude pourrait difficilement mettre hors de doute l'existence d'un pareil état intermédiaire, bien que certaines expressions fréquemment employées, telles que "semi-vitreux, imparfaitement cristallin," etc., montrent surabondamment que la simple opposition d'état amorphe ou vitreux et d'état cristallin ne suffit pas pour caractériser les divers degrés du développement minéral dans les roches.

Mais notre tâche devient beaucoup moins ingrate si, appuyés sur nos recherches synthétiques antérieures, nous admettons l'existence de l'état de passage cristallitique, et qu'ensuite nous cherchions, dans l'analyse microscopique des roches, à utiliser les notions acquises pour donner plus de précision à la diagnose pétrographique. En agissant ainsi, on court, il est vrai, le danger d'aller trop loin, et de faire à l'état d'agrégation cristallitique, pour l'amour de la théorie, une part plus large que celle qui lui revient. Mais, nous avons déjà fait ressortir plus d'une fois que, par la nature même des choses, une démarcation tranchée ne serait ici ni possible ni justifiée. L'incertain et l'indéterminé forment pour ainsi dire le caractère essentiel de cet état de développement dans la plupart des cas où nous l'observons, et toutes nos recherches sur les cristallites ne peuvent et ne doivent provisoirement servir qu'à nous donner une idée générale d'un état d'agrégation auquel ne s'applique, d'une manière satisfaisante, ni la caractéristique physique des corps amorphes ni celle des corps nettement cristallins. Tous ceux qui ont appris par expérience, en étudiant les roches au microscope, combien les diagnoses actuelles sont souvent vagues et incertaines, reconnaîtront avec moi que la considération spéciale de l'état d'agrégation cristallitique, si mal limité que cet état doive rester, fournit à l'analyse microscopique un attribut des plus utiles, et de nature, pour ainsi dire, à tranquilliser l'esprit.

A ce point de vue, les communications qui vont suivre doivent donc être regardées comme une application à la pétrographie microscopique des résultats obtenus précédemment. En présence de la grande étendue du champ de recherches qui s'ouvre dans cette direction, il convient de faire ressortir avant tout les caractères généraux, puis de les élucider par l'étude détaillée de quelques exemples particuliers bien choisis. Ce dont il s'agit ici, ce n'est pas tant d'exposer des faits nouveaux, restés absolument inconnus jusqu'à présent, mais plutôt d'interpréter et de caractériser d'une manière plus exacte certains phénomènes qui, dans leurs modifications ordinaires, ont déjà été fréquemment observés et décrits.

En général, je n'accorderai pas une attention spéciale aux particularités microscopiques qui ne se rattachent pas directement au sujet qui nous occupe. Mais nous pouvons nous faciliter beaucoup la description et l'intelligence des faits en fixant autant que possible, par des définitions et des désignations appropriées, quelques notions mal déterminées qui se représentent fréquemment dans toutes les études microscopiques concernant les roches.

C'est ainsi que, suivant l'exemple de M. Rosenbusch 1), je distinguerai, en traitant de la constitution des roches, entre la "pâte" et le "magma." La première de ces expressions a plutôt une acception macroscopique, la seconde plus spécialement une acception microscopique. Nous nous servirons donc du mot pâte, conformément à l'usage ordinaire, pour désigner la partie compacte et en apparence homogène de toutes les roches dites en général porphyroïdes, abstraction faite de ce qu'un examen plus approfondi pourrait apprendre au sujet de cette masse, savoir, si elle est réellement homogène, si elle est vitreuse, felsitique, ou constituée par un agrégat véritablement cristallin. Par le mot magma, au contraire, nous entendrons la base microscopique, que nos moyens grossissants nous font reconnaître comme essentiellement homogène, comme dépourvue de toute individualisation, ou comme n'offrant qu'une individualisation imparfaite. Le magma peut donc être,

<sup>1)</sup> Rosenbusch, Petrographische Studien an den Gesteinen des Kaiserstuhls (News Jahrb., 1872, p. 57.)

en général, ou vitreux, ou cristallitique et, en ce sens, felsitique; mais jamais il ne peut avoir le caractère d'un agrégat réellement cristallin. Lorsque la base macroscopique est essentiellement homogène les deux termes se confondent, et dans l'application il arrivera souvent de voir s'effacer la ligne de démarcation qui les sépare; cela n'empêche pas toutesois que la distinction ne conserve son importance théorique.

Un intérêt plus directement pratique me paraît rendre désirable l'introduction d'expressions simples pour certains éléments microscopiques des roches, très généralement répandus, mais dont la nature minéralogique est ordinairement plus que douteuse. J'ai ici principalement en vue les corpuscules très menus, en forme de grains irréguliers, d'écailles ou de fibres, qui sont disséminés dans la pâte de beaucoup de roches, ou bien s'y trouvent accumulés en nodules, ou dans des espaces réguliers, cristallordes. Ces corpuscules ne peuvent être rapprochés que vaguement, par leur couleur ou leur structure, de l'une ou de l'autre combinaison déterminée; il est d'ailleurs difficile d'admettre que leur nature chimique soit toujours semblable, lors même qu'ils se ressemblent par l'aspect extérieur. D'après leurs caractères physiques on peut y établir les distinctions suivantes:

- 1. Des grains ou des écailles amorphes, noirs, complétement opaques, fréquemment accompagnés de fer magnétique, mais s'en distinguant d'ordinaire aisément, et se présentant assez souvent comme des produits de métamorphose d'autres minéraux. Ces corpuscules peuvent être des combinaisons très diverses: des silicates terreux, analogues au mica sous le rapport chimique, des oxydes métalliques amorphes, spécialement des oxydes ou des hydrates de titane ou de manganèse, de la magnétite amorphe, du graphite, etc. Toutes ces matières microscopiques amorphes, opaques et noires, nous proposons de les désigner sous le nom d'opacite.
- 2. Des matières amorphes, terreuses, colorées eu jaune, rouge ou brun des nuances les plus variées, et dans lesquelles il n'est pas rare de reconnaître des pseudomorphoses d'après des combinaisons ferriques. Dans la majorité des cas, ces matières consistent

indubitablement en oxyde de fer, avec ou sans eau, mais elles ne peuvent être identifiées à un minéral déterminé. Nous appliquerons à ces corpuscules rubigineux le nom de ferrite.

3. Des matières vertes, en forme soit de petites écailles, soit de petites fibres. Leur composition n'est certainement pas toujours la même; on peut admettre que les écailles représentent ordinairement un minéral chloritoïde, les fibres une combinaison serpentineuse. Les unes et les autres se présentent fréquemment comme produits de métamorphoses. Il se peut que plus tard on reconnaisse l'utilité de les distinguer entre elles par des noms différents, quoique la séparation soit difficile à établir avec une certitude suffisante. En tout cas, cela ne paraît pas encore nécessaire pour notre but actuel, de sorte que je me bornerai à comprendre tous ces corpuscules amorphes, verts et translucides, sous le nom commun de viridite.

Des détails plus circonstanciés sur les apparences et la distribution de ces matières douteuses trouveront mieux leur place dans la description des exemples particuliers. Bien entendu, il ne faudra jamais perdre de vue que les nouvelles dénominations ne doivent être employées qu'aussi longtemps qu'il reste de l'incertitude au sujet de la nature minéralogique des matières en question. Ce sont des abréviations commodes, épargnant de longues circonlocutions, mais qui, au fond, reviennent toujours à un aver d'ignorance. Avec cette réserve, toutefois, les termes proposés pourront encore rendre longtemps de bons services dans l'analyse microscopique des roches. La matière felsitique grisâtre ou jaunâtre, dont nous aurons l'occasion de signaler les diverses modifications, est aussi encore loin d'être connue exactement sous le rapport de sa nature chimique et de ses caractères physiques.

Nous commencerons maintenant par examiner sous quelles apparences l'état d'agrégation cristallitique se présente dans les roches basiques, basaltiques, et spécialement dans les verres basaltiques; ensuite nous étudierons les éléments cristallitiques dans les roches acides vitreuses ou semi-vitreuses, en particulier dans les porphyres quartzeux.

Le tachylite est, comme on sait, un verre basique qui se trouve en petite quantité sur les parois des cavités ou sur les surfaces extérieures de différentes masses basaltiques. Il n'est entre autres pas très rare dans les basaltes de la Hesse, mais là même, abstraction faite de certaines masses où il constitue le magma de la pâte, — il ne paraît se rencontrer qu'en petites parties irrégulières. Les caractères microscopiques du tachylite ont déjà été décrits plus d'une fois 1), et tout récemment M. H. Mohl a publié une intéressante monographie de quelques gisements de cette substance<sup>2</sup>). Ce travail est aussi accompagné de bonnes figures coloriées, et j'ai d'autant plus de raisons d'y renvoyer le lecteur, que les matériaux dont a pu disposer M. Mohl sont beaucoup plus riches que les miens. Je me bornerai donc à donner, fig. 1 (Pl. XI), une image microscopique du tachylite de Bobenhausen, et à y rattacher quelques considérations sur les cristallites qui se sont formés dans la masse. La figure répond à un grossissement de 80 fois, mais les détails ont été achevés à l'aide d'un grossissement de 300 fois. Au milieu d'une masse vitreuse rougebrunâtre, foncée et toujours plus ou moins trouble, même sous les épaisseurs les plus faibles, se voient, entourés d'une aire claire jaunâtre, les agrégats obscurs, dont les formes et les groupements sont si variés, que les termes de comparaison les plus divers, tels que ceux de massues, soies, éventails, plumes, épis, etc., ne peuvent en donner qu'une idée imparfaite. A un fort grossissement, on distingue spécialement des groupes en feuilles de fougères, et l'analogie de forme qui existe entre ces corps et ceux qu'on observe dans les laitiers des hauts fourneaux a été signalée aussi bien par M. Zirkel que par M. Mohl. Le premier de ces auteurs désigne les cristallites du tachylite comme des "productions vitreuses particulièrement riches en fer", tandis que M. Mohl les

<sup>1)</sup> Voy.: F. Zirkel, Untersuchungen über die mikroskopische Zusammensetzung und Struktur der Basaltgesteine, Bonn, 1870, p. 182 et suiv.

H. Fischer, Kritische mikroskopisch-mineralogische Studien, Freiburg in Br., 1869, p. 30 et suiv.

<sup>2)</sup> H. Mohl, Die Gesteine der Sababurg in Hessen, Cassel, 1871.

regarde comme du fer oxydé magnétique et est porté à voir dans les granulations les plus fines les "molécules" des cristaux. Bien certainement, le fer oxydé magnétique ne constitue pas la substance des cristallites proprement dits, car sur les bords, et là où ils se présentent sous la forme de plumes ou d'étoiles minces et isolées, ils laissent passer très distinctement une lumière brunâtre, ce qui n'arrive jamais pour le fer oxydé magnétique, même dans le plus grand état de division. Lorsque, à un très fort grossissement (800-1000 fois), on distingue quelques globules arrondis isolés, ils paraissent obscurs au bord et clairs au centre, ce qui est l'effet optique produit nécessairement par des corps sphéroïdaux translucides 1). Il n'est pas impossible que les cristallites translucides emprisonnent encore entre eux du fer oxydé magnétique excessivement divisé; mais leur masse propre est indubitablement de nature silicatée vitreuse. Ils sont complétement isotropes. Les plus petites particules élémentaires sont ordinairement des sphérules arrondies, dont le diamètre mesure environ un millième de millimètre; on observe pourtant aussi des formes coniques, crochues et cylindriques, analogues aux longulites que nous ont offerts les laitiers.

Les zones claires, jaunâtres, qui entourent les cristallites, sont des aires d'absorption, semblables à celles dont les cristallites des laitiers et du soufre nous ont aussi fourni des exemples. Dans le verre foncé ambiant on voit une grande quantité de fines granulations obscures, mais le magma de ce verre est aussi par luimême de couleur foncée. La teinte claire des aires n'est donc pas due uniquement à l'absorption des globulites renfermés dans leur

<sup>&#</sup>x27;) M. Mohl dit lui-même (p. 39): "L'aimant n'a pu séparer que très peu de chose de la poudre fine destinée à l'analyse". Comme les cristallites forment une portion assez notable de la masse totale, environ un cinquième dans mes échantillons, ce fait ne s'expliquerait pas. La faible quantité de matière dont je disposais ne m'a malheureusement pas permis de répéter l'expérience. Du reste, il serait difficile de soutenir que la matière des cristallites est exactement la même pour tous. Les éléments globulitiques les plus fins ne se présentent que comme des points obscurs, et il se pourrait par conséquent qu'ils fussent de nature métallique.

circonscription, mais en outre à une absorption moléculaire, accompagnant la formation et la réunion des globulites et ayant pour effet la décoloration de la masse vitreuse.

Dans les agrégats qui atteignent une certaine grandeur on ne reconnaît pas, en général, de groupement suivant des axes. Il est vrai qu'on trouve quelquefois des soudures à angle droit, et la figure nous en montre des exemples; mais elles sont si rares, qu'on peut les regarder comme de simples accidents. Ordinairement on ne voit que des amas arrondis, irréguliers, d'où émergent un petit nombre de productions en forme de plumes ou de massues. On rencontre aussi parfois, comme dans les laitiers, des agrégats allongés, portant à leur extrémité un groupe étoilé ou arrondi; de pareilles formes ont été comparées assez justement à certaines anciennes masses d'armes.

On trouve aussi, isolées çà et là, de petites étoiles régulières à six rayons; la figure montre une de ces étoiles appliquée à plat sur un cristal clair. Ces étoiles sont également des agrégats de globulites élémentaires; on n'y reconnaît pas d'arrangement en lignes rayonnantes. Bien qu'on ne puisse affirmer que sous le rapport de la substance elles soient identiques avec les autres cristallites, la chose semble pourtant probable. Au centre d'une pareille étoile se trouve quelquefois la section hexagonale d'une aiguille de néphéline, et dans les formes allongées il n'est pas rare non plus de voir, en guise d'axe central, une aiguille blanchâtre et doublement réfringente. Il est probable que ce groupement n'est pas dû, comme l'accumulation des cristallites autour des cristaux plus volumineux, à une simple adhésion, mais qu'il a plutôt été déterminé par l'attraction cristalline; la différence de couleur et de transparence ne paraît pas devoir s'opposer à cette manière de voir. Sans doute, par leur état de développement, ces cristallites restent toujours quelque chose d'autre que le cristal qu'ils enveloppent, et il est possible aussi qu'ils en différent plus ou moins par la nature de la substance; mais cela n'empêche pas que le groupement hexagonal ne puisse être le résultat d'une certaine similitude des molécules. Avec l'accroissement cristallin proprement dit de l'aiguille incluse, s'est aussi arrêtée la différenciation complète de la matière; toutefois, les molécules sont restées assez semblables pour obéir encore aux axes maximaux du cristal. S'ils étaient parvenus à un degré plus élevé de développement, les cristallites auraient donc peut-être donné naissance à de la néphéline; mais il est permis de croire que le perfectionnement de la forme aurait été lié à une épuration plus avancée de la matière.

D'après les diverses recherches qui ont été faites sur les rognons tachylitiques du basalte ou du tuf basaltique de Bobenhausen, ils paraissent offrir une assez grande uniformité sous le rapport du développement des cristallites. Dans le tachylite de Gethtirms, les productions cristalliques, suivant M. Mohl, sont aussi assez analogues, tandis que dans le verre foncé de la Sababurg elles affectent des formes un peu différentes. M. Zirkel 1) cite une matière vitreuse de Monte-Glosso, près de Bassano dans les Monts-Euganéens, qui ressemble beaucoup au tachylite de Bobenhausen; l'étude précise de cette matière serait d'autant plus à désirer, que, dans la localité en question, le pechstein basique se montre peut-être en masse indépendante, en roche véritable, tandis que le tachylite du Vogelsgebirge, comme aussi les salbandes vitreuses de certains filons basaltiques de l'Islande, ne forment que des matières très subordonnées.

Dans les basaltes proprement dits, les productions cristallitiques, bien qu'affectant rarement des formes caractéristiques, sont pourtant en général assez répandues. La plupart de ces roches ont acquis, comme on sait, une structure en grande partie cristalline, de sorte qu'il n'est resté entre les éléments microcristallins qu'une quantité très faible d'un magma incomplétement individualisé. On trouve assez fréquemment des basaltes où ce magma est simplement vitreux; mais, dans le plus grand nombre des cas, il présente l'apparence dite semi-vitreuse. On peut, sous ce rapport, distinguer trois états différents de développement cristallitique, savoir:

1. La granulation globulitique,

Basaltgesteine, p. 181. — Zeitschr. der Deutschen Geol. Ges. 1867, p. 776.

- 2. La turbation trichitique,
- 3. La dévitrification felsitique,

à laquelle se rattachent ensuite la différenciation microlithique et la différenciation cristalline proprement dite. Nous verrons plus tard que cette distinction trouve une application plus générale; ici nous la développerons par rapport aux basaltes, en nous appuyant sur le travail substantiel de M. Zirkel, où les modifications en question sont limitées d'une manière tout à fait analogue et décrites en détail 1).

Parmi tous les basaltes à magma essentiellement vitreux, il n'y en a sans doute pas un où l'on ne puisse observer, çà et là, une ' granulation globulitique extrêmement fine. Ordinairement les grains sont si petits, que les grossissements les plus forts n'apprennent rien de certain au sujet de leur forme et de leurs dimensions; dans beaucoup de cas, toutesois, on y reconnaît distinctement des globules arrondis, translucides. Parfois ils sont comme isolés dans un verre dont la grande masse est homogène; mais le plus souvent le phénomène qui leur a donné naissance s'est montré plus envahissant, de sorte que la particule vitreuse tout entière, ou en général le magma, apparaît sous la forme d'un agrégat irrégulier de globulites. Lors même que, par suite de leur petitesse et de leur agglomération, les grains ne peuvent être étudiés séparément, les caractères optiques de l'ensemble, tels que la transparence et l'isotropie, indiquent suffisamment que ces globulites élémentaires sont de nature vitreuse. C'est là un point qui mérite une attention spéciale, attendu que, dans la dévitrification trichitique et selsitique, un rôle essentiel est joué par des éléments cristallitiques opaques. La séparation, à l'état globulitique, du fer oxydé magnétique a sans doute en elle même un grand degré de probabilité; mais la présence, en quantité notable, de pareilles granulations métalliques ne peut guère être admise que lorsqu'elle est expressément indiquée par l'aspect foncé du magma ou par son opacité presque complète.

<sup>1)</sup> Basaltgesteine, p. 91 et suiv.

Un exemple de cette opacité prononcée du magma nous est fourni, entre autres, par quelques basaltes islandais; la lave du Selsund, au mont Hécla, et le basalte de Tindastol, près de Skinnastadir sont surtout remarquables sous ce rapport; mais, même dans ces roches, on voit encore, lorsqu'on les observe en lames suffisamment minces, des globulites transparents, vitreux. D'autres laves, provenant de l'Etna, m'ont offert un magma vitreux brun foncé, pénétré de granulations globulitiques, mais dans lequel se trouvent disséminés, entre les autres éléments cristallins, des grains de fer oxydé magnétique à contours bien accusés. Dans le basalte · du mont Smolnik, en Hongrie, le magma globulitique est également si foncé, que la présence du fer magnétique y est très vraisemblable. Du reste, il ne faut pas perdre de vue que, pour la substance des globulites, nous ne sommes nullement obligés de nous en tenir aux rapports de composition des minéraux connus. Les globulites foncés et faiblement translucides sont probablement beaucoup plus riches en fer que les éléments silicatés les plus ferrugineux du basalte, et intermédiaires, par leur composition, entre ces éléments et le fer magnétique. Il va sans dire, d'ailleurs, que, dans une roche donnée, la nature chimique des globulites n'est pas nécessairement partout la même.

Pour d'autres exemples de basaltes à magma granuleux, je renverrai au travail de M. Zirkel 1). L'auteur y signale déjà l'analogie que cette modification présente avec les laitiers demi-vitreux, et il mentionne que parfois on observe un arrangement linéaire des granules. D'après mes propres recherches, cette dernière circonstance, en tant qu'il s'agit de globulites translucides, est très rare dans les basaltes. Comme exemple remarquable on peut citer la roche du Schafsberg, près de Limburg sur la Lahn, dans laquelle on trouve de très beaux cristallites à articulation axiale, et ordinairement aussi des cristallites en granulations globulitiques, dont quelques-uns sont très foncés, mais la plupart brunâtres et translucides.

<sup>1)</sup> Basaltgesteine, p. 96.

La seconde modification, celle que j'ai désignée sous le nom de turbation trichitique, n'est pas aussi fréquente dans les basaltes que la granulation globulitique. Sous le nom en question, j'entends spécialement l'état d'agrégation qui est si commun dans les roches vitreuses acides, et qui se montre aussi, distinctement, dans le magma vitreux du basalte du Calvarienberg près de Fulda, de Gutta en Lusace, etc.; état, où un verre homogène est troublé par des productions capillaires, brunes ou noires, ordinairement groupées ou pelotonnées en flocons. Sous le rapport de la forme, les trichites du magma basaltique ressemblent parfaitement aux productions analogues qu'on trouve dans les obsidiennes et dont nous nous occuperons plus loin en détail. En ce qui concerne leur substance, il est de nouveau probable qu'elle n'est pas la même dans tous les cas. M. Zirkel a déjà fait remarquer 1) que ces trichites sont parfois brunâtres et translucides, et qu'il n'existe ordinairement pas de rapport entre eux et les grains de fer oxydé magnétique. Un pareil rapport ne saurait guère être cherché que dans les agrégats à articulation axiale, dont il sera question tout à l'heure. Ce que nous avons dit ci-dessus au sujet de la substance des globulites s'applique tout à fait à celle des trichites, et pour les uns et les autres on pourrait le plus souvent employer la désignation d'opacite.

Quant à la structure longulitique ou margaritique des trichites, nous en traiterons à l'occasion des roches acides, chez qui elle peut être étudiée plus facilement. Dans notre manière de voir, les trichites et les microlithes doivent être soigneusement distingués. Ces derniers sont des cristaux rudimentaires, et s'il est impossible de les déterminer spécifiquement, leur état de développement n'en est pas moins essentiellement le même que celui des individus cristallins plus volumineux. Chez les longulites, au contraire, les particules élémentaires ne se sont pas transformées ou groupées en polyèdres réguliers; ils ne consistent qu'en globulites accolés les uns aux autres ou fondus en un corps d'apparence simple. Cela n'empêche pas qu'il ne soit souvent difficile de décider si l'on a affaire à des longulites ou à des microlithes; mais, pour

<sup>1)</sup> l. c., p. 95.

la caractérisation du trouble trichitique dans les basaltes, ce doute n'a aucune importance pratique.

La granulation globulitique et la turbation trichitique sont les formes les plus simples de la différenciation d'un magma vitreux; pas plus que les globulites, les trichites ne se sont beaucoup élevés au-dessus de l'état d'agrégation amorphe. Fréquemment il est encore resté une partie de la matière vitreuse, et toujours un pareil magma exerce la réfraction simple.

Dans la dévitrification felsitique le magma a entièrement perdu son aspect vitreux. C'est un amas confus, que les meilleurs objectifs ne parviennent ordinairement pas à résoudre complétement, mais où l'on reconnaît, en examinant avec attention, les formes les plus variées, des grains, des filaments, des aiguilles, des plumes, des agrégats arrondis, radiés, bryoïdes, etc. M. Zirkel a admirablement décrit l'aspect confus et embrouillé d'un semblable magma 1), et, en même temps, il a fait ressortir avec soin les différences qui le distinguent d'une pâte microcristalline. Sous ce rapport, d'ailleurs, il y a bien quelques passages à observer; il n'est pas rare que des microlithes aciculaires apparaissent dans le magma, et ordinairement le felsite montre aussi une action polarisante faible et diffuse. Néanmoins, dans la mesure où l'on peut constater quelque chose de précis au sujet de l'état d'agrégation de la substance felsitique proprement dite des basaltes, cet état doit être regardé comme cristallitique. D'un autre côté, bien entendu, rien ne permet d'affirmer que le magma soit réellement transformé en totalité en cristallites ou en microlithes, et qu'un faible reste de la matière vitreuse ne joue pas encore fréquemment le rôle de ciment. Dans toutes ces modifications, les passages, lors même qu'on n'en a pas la preuve directe, n'en sont pas moins éminemment probables.

Il n'est pas rare d'observer des groupements axonaux dans le magma felsitique des basaltes; toutefois, en ce qui concerne les silicates, les formes restent toujours petites et peu distinctes. Mais

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) *l. c.* p. 98.

ilya aussi à tenir compte ici des agrégats réguliers de fer oxydé magnétique ou d'opacite, agrégats qu'on ne trouve pas seulement dans le magma felsitique des basaltes, mais parfois aussi dans le magma vitreux. M. Zirkel a décrit ceux des laves islandaises, mais, à mon avis, il les éloigne un peu trop des agrégats tout à fait analogues qu'on voit dans le basalte du Dächelsberg près de Bonn, ou de Annaklef en Suède. Ces derniers, en effet, consistent aussi, selon toute apparence, en fer magnétique. Si toutes ces roches, outre les productions cristallitiques, ne renfermaient pas aussi du vrai fer magnétique, en grains cristallins, il serait plus facile de leur assigner des caractères précis à l'aide des réactions microchimiques ou du traitement par le barreau aimanté.

Le basalte qui m'a offert les agrégats de fer magnétique les plus grands et les plus variés est celui du Podlie-Craig, filon qu'on observe près de North-Berwick, en Ecosse. Pour faire connaître ces productions remarquables, je communiquerai ici les résultats de l'étude microscopique à laquelle j'ai soumis la roche. La figure 1, planche X, donne une idée satisfaisante de sa structure intime; l'image se présente sous un grossissement de 50 sois, mais les détails ont été achevés à l'aide d'un grossissement de 300 fois. On voit que le magma gris-verdâtre occupe, comparativement aux grands cristaux de pyroxène et de feldspath, un espace assez considérable. A un bon grossissement on reconnaît que ce magma silicaté est felsitique; il se résout complètement en granulations très petites et en agrégats cristallitiques rayonnés, entre lesquels se trouvent aussi çà et là de fines aiguilles microlithiques. En plusieurs endroits le caractère cristallitique est bien évident; il se décèle notamment par la circonstance que parfois les grains les plus fins du fer magnétique sont eux-mêmes enchaînés en formes d'agrégation axonales. L'action polarisatoire ne consiste qu'en un papillotage extrêmement faible, et beaucoup d'endroits sont complétement isotropes, de sorte que la double réfraction pourrait bien n'appartenir qu'aux microlithes épars dans la masse. Tandis que les microlithes sont probablement des individus feldspathiques rudimentaires, les agrégats cristallitiques se rapprochent peut-être

plus du pyroxène, qui en général s'est séparé plus tard que le feldspath. Quelquesois on trouve aussi des agrégats de petits cristaux de pyroxène bien distincts, en sorme de sleurs et de bordures. Les grandes aiguilles pyroxèniques sorment souvent des assemblages rayonnants et ont des terminaisons ébréchées et dentelées.

Le fer magnétique présente un petit nombre de grands cristaux nettement limités; mais la masse entière du magma est en outre remplie d'agrégats du même minéral, articulés à angles droits. La preuve que ces squelettes consistent réellement en fer magnétique, est fournie, non-seulement par la structure orthogonale des agrégats et par l'éclat métallique qu'ils offrent à la lumière incidente, mais aussi par la circonstance que parfois un grand cristal octaédrique se prolonge aux angles en agrégats cristallitiques tout à fait semblables. Dans ces derniers on trouve également des formes octaédriques, mais à un fort grossissement les octaèdres sont distinctement reconnus pour des agrégats de grains arrondis excessivement petits, structure qui se dévoile d'ailleurs partout sur les bords des formes. Quant aux formes étoilées, sous lesquelles les agrégats de grains se présentent également, il est probable qu'elles doivent être attribuées, ainsi qu'il a été dit ci-dessus, à la structure cristallitique du magma silicaté. La nature chimique de ces fines granulations est d'ailleurs plus moins douteuse, et il est possible qu'on ait affaire ici au passage, déjà indiqué précédemment, du fer magnétique aux silicates.

Il y a encore une couple d'autres particularités microscopiques de cette roche intéressante, qui méritent une courte mention. De la viridite finement fibreuse et d'une couleur vert olive s'y trouve ordinairement en formes irrégulières; mais quelquefois cette matière problématique, qui ici est probablement de nature serpentineuse, remplit aussi des espaces affectant la forme de cristaux rhombiques. Ce sont peut-être des pseudomorphoses d'après l'olivine, minéral qui n'est pas étranger aux basaltes les plus récents de l'Ecosse, bien que je ne l'aie pas observé dans mes échantillons, ni à l'état inaltéré, ni à l'état de décomposition partielle. La

viridite offre ici, comme la serpentine en général, un développement cristallin imparfait, et par suite la polarisation propre aux agrégats de cette espèce. Elle traverse aussi en veines fines la pâte de la roche, et on la trouve notamment près des bords de certains nodules blancs et translucides, dont la figure montre un exemple à côté de la viridite. Ces nodules ou grains arrondis blancs sont des productions très singulières. L'idée qui se présente le plus naturellement, c'est qu'ils consistent en matière calcaire ou zéolithique provenant de la transformation du feldspath, et leurs relations avec la viridite viennent à l'appui de cette manière de voir. Il n'est pas rare de les trouver en contact direct avec le feldspath, mais, ni quant à la forme, ni quant à la constitution moléculaire, on n'est autorisé à admettre un passage. Le feldspath est toujours inaltéré, parfaitement clair et transparent; les nodules sont aussi, en partie, tout à fait limpides, et l'aspect trouble qu'ils montrent ailleurs paraît dû essentiellement à la présence d'un grand nombre de très petits pores à gaz. Leur substance est complétement isotrope; je me suis d'ailleurs assuré, par des essais microchimiques, que ce n'est pas du carbonate de chaux. En définitive, on peut dire seulement que c'est une matière sans forme déterminée, isotrope et par conséquent vitreuse, caractère qui paraîtrait encore plus étrange pour un produit de transformation que pour une modification locale d'un magma solidifié partout ailleurs en masse felsitique.

Dans ce qui précède, j'ai traité séparément des productions cristallitiques des basaltes, non-seulement pour rattacher directement mes recherches à l'important travail de M. Zirkel, mais aussi parce que les basaltes occupent, à maints égards, une place distincte et prééminente. Ce sont les plus jeunes et par suite, en général, les moins altérées des roches éruptives basiques. L'étude approfondie de leur composition, de leur structure intime et des changements moléculaires auxquels ils sont soumis est le fondement naturel et nécessaire des recherches relatives à un grand nombre de roches plus anciennes, que leurs relations géologiques et leur constitution pétrographique conduisent à ranger avec le basalte sous un même type lithologique.

Dans les roches éruptives acides, telles que les porphyres, la proportion du magma imparfaitement individualisé est, en général, plus considérable que dans les basaltes. Ceci s'applique en particulier aux porphyres quartzeux anciens; malheureusement, l'étude exacte des éléments cristallitiques de ces roches est rendue extraordinairement difficile par la circonstance que presque toujours elles ont déjà subi de nouvelles transformations moléculaires, qui dans beaucoup de cas ont profondément modifié leurs éléments, ou du moins ont introduit une perturbation fâcheuse en altérant la transparence ou la couleur de la masse. Les traits de la structure originelle se laissent beaucoup mieux reconnaître chez les porphyres quartzeux plus récents, les trachytes quartzifères; aussi est-ce parmi ces roches que je choisirai de préférence les exemples dont nous déduirons la caractéristique générale. Une riche collection des trachytes quartzeux de la Hongrie m'a fourni pour cette étude de précieux matériaux. A l'aide des notions ainsi obtenues, nous pourrons ensuite nous former aisément une idée satisfaisante de la structure microscopique des autres roches éruptives acides, et spécialement des porphyres quartzeux anciens. En premier lieu, toutefois, nous nous occuperons d'une roche vitreuse ancienne.

Les cristallites réguliers, articulés axialement, sont extrêmement rares dans les roches acides. Le seul exemple marquant que je connaisse est fourni par les pechsteins de l'île d'Arran, dont les caractères microscopiques ont déjà été décrits plus d'une fois 1). Mon travail resterait incomplet si je ne disais pas quelques mots de cette roche intéressante, dont d'ailleurs on n'avait donné, jusqu'à présent, aucune bonne figure.

Un peu au-delà de l'église de Brodik, M. Zirkel a trouvé un fragment détaché, qui par sa structure différait assez notablement des pechsteins en place observés jusqu'ici dans l'île. Chez ces derniers, le quartz et le feldspath ne se montrent qu'en grains

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zirkel, Mikroskopische Untersuchungen der glasigen und halbglasigen Gesteine (Zeitschr. der Deutsch. Geol. Gesellsch. 1867, p. 787).

<sup>—:</sup> Geologische Skizzen von der Westküste Schottlands (Zeitschr. der Deutsch. Geol. Gesellsch. 1871, p. 42).

rares et très petits, ou même font entièrement défaut; tandis que dans le fragment en question, ces éléments sont aussi nombreux et aussi gros que dans la plupart des porphyres quartzeux très cristallins. Des recherches que j'ai faites moi-même dans l'île, postérieurement à celles de M. Zirkel, sont restées également sans résultat quant à la connaissance du gisement originaire de cette modification du pechstein.

La fig. 2, Pl. XI, représente la pâte de la roche et une partie d'un cristal de quartz. Les agrégats radiés verts sont composés d'aiguilles d'amphibole; un pareil agrégat s'est aussi séparé à l'intérieur de la petite masse vitreuse enclavée dans le cristal de quartz. Çà et là, de petits grains de fer magnétique, à contours réguliers, adhèrent aux aiguilles. Le magma proprement dit est un verre limpide, mais qui renferme des productions cristallitiques très diverses. En première ligne doivent être signalées les petites étoiles hexagonales, dont la structure extrêmement délicate n'a pu être rendue qu'imparsaitement dans la figure; en réalité, c'est tout à fait la structure pennisorme des grands cristallites étoilés du verre de Stolberg. Au centre se voit quelquefois un petit grain obscur. Les plus grandes de ces étoiles ne mesurent que 0,02 à 0,03 mm. Elles ne sont pas distribuées uniformément dans le magma, mais ordinairement rassemblées en grand nombre dans un petit espace. Leur couleur est celle du verre, souvent un peu plus verdâtre, surtout dans la position inclinée; elles accusent alors aussi un lèger dichroïsme. Il est difficile d'obtenir une entière certitude au sujet de l'action des étoiles dans le polariscope, attendu qu'on ne peut guère les observer isolément. Dans la direction de l'axe principal elles sont, à n'en pas douter, isotropes; mais, vues obliquement, elles m'ont offert plusieurs fois un faible effet de polarisation.

Si l'on veut établir un rapport entre la forme d'agrégation de ces cristallites et l'un des minéraux isolés dans le verre, on ne peut songer qu'au quartz; et effectivement, nous verrons plus loin que l'existence d'agrégats cristallitiques chez l'acide silicique est très probable. Néanmoins, cette forme d'agrégation conviendrait tout aussi bien à la tridymite, et, en somme, l'état de développement cristallitique conduit à n'attribuer les étoiles à aucune espèce minérale complétement individualisée.

Outre les étoiles hexagonales, le magma contient encore d'autres cristallites, que la figure représente également; ce sont des systèmes à fines stries parallèles, qui se croisent sous différents angles et parfois aussi se rattachent à des formes rectangulaires. Il est possible que sous le rapport de leur nature minéralogique ils se rapprochent du feldspath; du moins voit-on quelquefois de ces fines stries qui ont pour point de départ de cristal un feldspath.

Dans le voisinage immédiat des grains de quartz, et d'ailleurs aussi dans des agrégats sphérolithiques, le magma présente la dévitrification felsitique. Le quartz est entouré de microlithes excessivement fins, entre lesquels se trouvent des granulations globulitiques jaunâtres. Quant aux sphérolithes, nous aurons l'occasion d'en reparler plus loin, quand nous nous occuperons spécialement de ce genre de productions.

Dans le fragment de roche dont nous venons d'étudier la structure, il y avait d'ailleurs aussi, comprise entre plusieurs cristaux, une portion assez grande de la pâte qui montrait une dévitrification tout à fait semblable à celle des pechsteins ordinaires de l'île d'Arran, avec les productions caractéristiques, penniformes et verdâtres, disséminées dans un magma semi-vitreux.

Ces élégants agrégats se trouvent le mieux développés dans le pechstein de Tormore, sur la côte occidentale de l'île. Dans les roches de la côte orientale, entre Brodik et Corriegills, les agrégats ont ordinairement été brisés par le mouvement de la masse, et leurs rayons détachés sont distribués dans la pâte en traînées fluidales.

La fig. 2, Pl. X, est une représentation fidèle de l'aspect du pechstein de Tormore. Les matières vertes qui s'y trouvent disséminées sont regardées par M. Zirkel comme appartenant à l'amphibole.

Pour les éléments microlithiques les plus fins, la distinction entre le pyroxène et l'amphibole n'a peut-être pas la même valeur que pour les cristaux plus volumineux. Les deux espèces étant

identiques sous le rapport des caractères fondamentaux, tant chimiques que géométriques, la cause de leur différence de structure et de développement morphologique ne pent être cherchée que dans l'accroissement cristallin, et celui-ci n'est pas imputable uniquement à la nature de la matière qui se sépare du magma. On peut se représenter que les mêmes microlithes élémentaires se groupent en amphibole dans un magma acide et en pyroxène dans un magma basique. Cela ne veut pas dire toutefois que la formation et le groupement de ces cristaux rudimentaires doivent être regardés, d'une manière générale, comme deux phénomènes distincts et indépendants, ni que, dans le cas actuel, on puisse affirmer positivement que les aiguilles les plus fines consistent en de pareils microlithes neutres. Au contraire: si d'un côté l'existence isolée de l'amphibole et du pyroxène dans les roches acides et basiques, et leur présence simultanée dans certaines roches intermédiaires viennent à l'appui de cette manière de voir, d'un autre côté les règles de l'association acquièrent à ce point de vue nne valeur plus grande et trouvent, de même que leurs exceptions, une explication satisfaisante. Or, d'après ces règles, les petites aiguilles vertes du pechstein d'Arran se rapprocheraient le plus, comme il a déjà été dit, de l'amphibole 1).

Outre ces petites aiguilles excessivement fines, la magma vitreux clair du pechstein est encore rempli de granulations ponctiformes. Les granules et les acicules doivent être soigneusement distingués; les premiers sont isotropes, les secondes doublement réfringentes; les granules sont d'une petitesse qui défie toute mesure, mais ils donnent au verre un aspect trouble, globulitique, et une couleur jaunâtre. Dans certaines traînées on ne voit quelquefois que des acicules, et il y a aussi des endroits ou le magma, entre

<sup>1)</sup> Les vues sur l'accroissement microlithique des cristaux, qui sont appliquées ici à la formation du pyroxène et de l'amphibole, peuvent servir également à expliquer la formation des différentes variétés du feldspath. En effet, dans les théories qui ont été dévéloppées à ce sujet par M. Sartorius von Waltershausen et ensuite par M. Tschermak, ces vues ont déjà trouvé une expression au fond tout à fait analogue.

les productions penniformes, ne montre rien que des granulations globulitiques; la distinction physique entre les deux espèces d'éléments ne fait donc pas difficulté. Quant à leur nature chimique, il est impossible de décider si elle est pour tous les deux identiquement la même; la zone d'absorption qui entoure toutes les productions plumiformes est entièrement pure d'éléments étrangers, d'où il suit que les granules et les acicules sont entrés, les uns comme les autres, dans la constitution des barbes des plumes. Considérées en travers, ces plumes offrent l'aspect de faisceaux de poils serrés au milieu, autrement dit, de pinceaux doubles. La force d'attraction de l'aiguille s'est donc exercée principalement dans deux directions opposées ou sur deux faces équivalentes, et lorsque, par suite de la résistance croissante du milieu, l'assimilation parfaite ne fut plus possible, les petites particules comprises dans la sphère d'attraction sont restées adhérentes les unes aux autres, comme la limaille de fer autour d'un barreau aimanté. Il est à remarquer que dans la plupart des aiguilles ces barbes divergentes ne se trouvent que sur la section transversale, et non à la pointe; néanmoins, on rencontre aussi quelques agrégats allongés dont les deux extrémités se terminent par de semblables pinceaux. Ces différences du mode d'accroissement nous aident à comprendre jusqu'à un certain point certaines productions en forme de couronnes, dont la figure montre un exemple. Ce sont des agrégats d'aiguilles groupées autour d'un centre et terminées par des pinceaux; toutesois il arrive aussi qu'on voit à l'intérieur de l'agrégat, au lieu d'aiguilles, de faibles traces d'un cristallite étoilé. — Les plumes terminées en pointe partent d'un nœud central, sous forme de rayons dont le nombre et la direction sont très variables. Une seule fois j'ai vu un système nettement articulé à angle droit, tel qu'il est représenté sur la figure, en haut à droite. On trouve plus fréquemment des plumes qui se sont développées sur des cristaux étrangers, soit de feldspath soit de fer magnétique, et alors toujours perpendiculairement au support. Ordinairement, toutefois, les plumes ne sont pas parfaitement droites, mais légèrement

courbées, ce qui augmente encore leur ressemblance avec des frondes de fougères.

Les fines granulations globulitiques, les étoiles hexagonales et les agrégats sphérolithiques de ce pechstein doivent être regardés comme des formes de solidification vraiment cristallitiques. Dans le cas où les petites aiguilles élémentaires appartiendraient déjà, par leur état d'individualisation, aux cristaux proprement dits, les plumes vertes ne se rattacheraient aux cristallites qu'à raison de leur forme d'agrégation. Elles se trouveraient donc à peu près sur la même ligne que les squelettes noirs du fer magnétique, et formeraient, comme ceux-ci, un passage aux trichites dont nous étudierons tout à l'heure la structure intime.

Sauf dans les pechsteins qui viennent de nous occuper, les cristallites à articulation axiale, et spécialement les étoiles hexagonales, n'ont pas encore été observés, que je sache, dans d'autres roches vitreuses acides. Une obsidienne de Ténériffe m'a offert quelques petites productions penniformes, transparentes et à structure distinctement cristallitique, très isolées dans la masse; c'est le seul cas d'analogie que je puisse rapporter ici.

Les trichites sont, comme on sait, très généralement répandus dans les roches vitreuses, surtout dans les obsidiennes proprement dites. Les belles recherches de M. Zirkel ayant de nouveau donné presque tous les éclaircissements désirables au sujet de ces productions 1), nous pourrons en abréger ici la caractéristique morphologique, d'autant plus que nous aurons encore à y revenir plus tard, à l'occassion de quelques descriptions de cas particuliers. Je me bornerai donc à signaler les particularités principales et à les illustrer par une couple d'exemples intéressants.

Les trichites sont des productions foncées, capillaires ou filiformes, qui constituent généralement des agrégats arachnoïdes, mais souvent aussi remplissent le magma sous forme de filaments isolés ou pelotonnés en flocons arrondis. Par l'arrangement fluidal qu'ils affectent souvent sur de petits espaces, ils dénotent encore

<sup>1)</sup> l. c., Zeitschr. der D. G., 1867, p. 744 et suiv.

clairement le mouvement de progression auquel la masse a jadis obéi, et même lorsqu'ils sont en petit nombre ou ne se montrent qu'à l'état sporadique, il n'est pas rare qu'ils donnent à cet égard des indices très dignes de considération. Dans le verre bien caractérisé, leur couleur est ordinairement foncée; il est vrai que la plupart du temps on ne peut rien conclure de précis à leur sujet, à cause de leur grande ténuité; lorsqu'ils deviennent un peu plus gros, ils sont souvent brunâtres et translucides. En ce qui concerne leur nature chimique et ses diversités probables, j'ai déjà fait connaître précédemment ma manière de voir; bien entendu, qu'il n'est de nouveau question ici que des trichites inaltérés, inclus dans du verre transparent. Plusieurs observateurs ont déjà signalé le fait que les filaments des trichites sont assez souvent composés de petits grains placés bout à bout; toutefois, dans les verres proprement dits, cela ne se voit que rarement, et il n'y a pas de raison suffisante pour revenir sur l'opinion que, dans ces matières, les trichites sont généralement des corps à forme unifiée, cylindrique. Dans les laitiers, nous avons appris à connaître les productions analogues comme des margarites et des longulites.

Le passage entre ces deux modifications se laisse admirablement étudier dans un porphyre quartzeux récent, à base vitreuse, de Szanto dans le district de Tokaj; la fig. 3, Pl. XI, donne une idée de la pâte de ce porphyre. La roche est riche en matières incluses, consistant en petits grains de quartz et en agrégats irréguliers d'orthoclase et de plagioclase. La pâte renferme en outre du mica en lamelles hexagonales foncées, et de l'amphibole en petits fragments assez apparents. Quand le champ visuel a peu d'étendue, la disposition des matières incluses semble tout à fait irrégulière; mais à un grossissement faible, on reconnaît très nettement une structure fluidale, tous les éléments allongés ne s'écartant que très peu d'une certaine direction générale.

Vu en masse, le magma est obscur et noirâtre; en lame mince, il se présente sous l'aspect d'un verre parfaitement limpide, contenant des trichites assez grands, mais en nombre médiocre. Ces

trichites sont des productions rayonnées, dont les branches consistent ordinairement en agrégats linéaires de petits grains arrondis, brunâtres et translucides. Le nombre, la longueur et la direction des branches sont généralement variables et irréguliers; mais cette irrégularité est évidemment due, en majeure partie, au mouvement qui a entraîné la masse et aux actions mécaniques qui en ont été la conséquence. Les cristallites sont étendus dans la direction qu'a suivie le courant, leurs branches sont brisées, ou même arrachées, et il n'est pas rare qu'on puisse reconnaître des fragments qui se correspondent. Quelquefois on trouve des squelettes d'axes asez réguliers, comme la figure en montre un exemple, et il y a effectivement lieu de croire qu'une attraction régulière, cristalline, a présidé à la constitution primitive des agrégats. Très souvent aussi les branches se sont développées en longulites simples; mesurées depuis le nœud central jusqu'à l'extrémité de la pointe, les plus longues m'ont offert une dimension de 0,06 mm. La grandeur des corpuscules qui les constituent est également très variable, mais les granulations les plus grosses, parmi celles qui doivent encore être regardées comme des globulites simples, restent toujours au-dessous de un millième de millimètre. En présence d'une pareille petitesse, il est clair qu'on ne peut rien affirmer au sujet de la forme précise des granulations; ce sont des corps arrondis, translucides, jaunâtres ou brunâtres, qui ne sont pas toujours simplement enchaînés bout à bout, mais fréquemment aussi groupés latéralement. Du reste, des granulations identiques ou tout à fait semblables à celles qui composent les trichites, se voient aussi en accumulations irrégulières, en agrégats globuleux ou nodulaires, dans lesquels on ne peut reconnaître ni articulation, ni groupement régulier. Toutes ces productions cristallitiques sont complétement isotropes.

Les trichites se montrent aussi avec un développement bien caractérisé dans les obsidiennes des environs immédiats de Tokaj. La fig. 4, pl. XI, est la représentation microscopique d'un échantillon d'une pareille roche, que j'ai cassé au bord de la petite rivière de Bodrog, près du village de Szóghi, où une petite carrière

est ouverte dans la coulée d'obsidienne du mont Poklos. Sur les parois des fissures, la roche présente, par suite d'inégalités d'altération produisant des nuances différentes, des dessins paralléliques, horizontaux, d'apparence fluidale; examinée de plus près, toutefois, on y reconnaît une division entièrement globuleuse ou perlitique, de sorte que des noyaux compactes de la grosseur d'une noisette sont déjà rares. La formation des sphéroïdes doit d'ailleurs être regardée ici, comme dans la plupart des perlites de la Hongrie, comme une ségrégation véritable, qui n'est dans aucune relation manifeste avec la structure intime et le groupement des éléments. C'est un point sur lequel nous reviendrons plus tard.

Lorsque cette obsidienne est taillée en lame mince et qu'on l'observe à un faible grossissement, les sphéroïdes montrent distinctement une structure fluidale, reconnaissable en partie à « que l'orientation des éléments affecte une direction prédominante, et en partie aussi à ce que, parallèlement à cette direction, on distingue des traînées étroites très dissemblables entre elles sous le rapport du nombre des éléments inclus. C'est évidemment à cette structure que se rattache le dessin parallélique secondaire qui s'observe, comme il a été dit, sur les parois des fissures.

Parmi les éléments microscopiques, il n'y en a que peu qui se trouvent à l'état vraiment cristallin. Les petites lamelles hexagonales brunes sont probablement du mica magnésien; elles sont remarquables par leurs bords nettement limités; beaucoup d'entre elles sont finement granulées, mais il est impossible de décider si les granulations appartiennent à la substance du mica, ou si ce sont des matières étrangères superposées. Un état de développement tout spécial nous est offert par certains éléments diaphanes, probablement de nature feldspathique. En partie, ce sont des microlithes assez grands et à extrémités ébréchées et dentelées, tels qu'on les trouve assez fréquemment dans les verres naturels; mais quelquefois les formes rappellent aussi ces intéressants petits cristaux des scories artificielles, pour lesquels nous avons spécialement employé le nom de cristalloïdes. Toutefois, on n'y remarque ni contours arrondis, ni structure grenue; il semble plutôt que ce soient de

petits microlithes groupés sous la forme simple de cristallordes mombiques. Les plus grandes de ces formes mesurent environ 0,06 mm.; elles sont biréfringentes, tout comme les microlithes dentelés, et sous le rapport du développement morphologique, il paraît aussi exister un passage entre les agrégats rhombiques et les petits cristaux ébréchés.

Les trichites forment dans cette obsidienne des agrégats, très divers mais tout à fait irréguliers, de petits filaments capillaires ordinairement un peu crépus. Ces filaments sont lisses, mais on y voit adhérer un grand nombre de petits grains foncés, qui les rendent comme noueux. Les filaments ont tout au plus un millième de millimètre d'épaisseur; les grains qui y sont attachés sont euxmêmes des agrégats de granulations excessivement fines, dont la forme et la grandeur ne se laissent pas déterminer. Les grains, ainsi que les filaments, sont complétement opaques, même au plus fort grossissement. Beaucoup d'agrégats sont allongés suivant la direction du courant auquel la masse a obéi; il n'est pas rare non plus de trouver des filaments isolés, qui ont probablement été arrachés.

Comme on ne voit nulle part dans cette roche du fer oxydé magnétique distinctement reconnaisable, cristallin, la recherche de ce corps à l'aide du barreau aimanté présentait, au point de vue de la caractérisation chimique des trichites, un intérêt tout spécial. Mais j'eus beau réduire la roche en poudre aussi ténue que possible, l'aimant n'en séparait absolument rien, de sorte que je crois pouvoir affirmer que la matière des trichites, dans le cas actuel, n'est pas du fer magnétique.

Si, d'après cela, on en est réduit à employer la dénomination d'opacite pour cette matière problématique, de même que pour la plupart des trichites des obsidiennes, par contre le nom de ferrite conviendrait mieux aux productions tout à fait analogues que renferment les trachytes quartzeux lithoïdes, ainsi que les porphyres quartzeux anciens. Dans ces roches, les trichites apparaissent généralement sous la forme de filaments capillaires simples, souvent très dispersés, de couleur rougeâtre ou brunâtre. Ce ne sont ni

des longulites unitaires, ni des margarites proprement dits, mais ils consistent essentiellement en oxyde de fer ou en hydrate d'oxyde de fer, dont l'état d'agrégation est indiqué le mieux par l'épithète d'amorphe-terreux. S'il est hors de doute que dans beaucoup de cas ce caractère des trichites doive être expliqué par une décomposition secondaire, il n'y a pourtant pas de raisons pour regarder à priori toutes les productions ferritiques de ce genre comme des pseudomorphoses, comme des témoins d'une lente transformation moléculaire. C'est un sujet sur lequel nous aurons du reste encore plus d'une fois à revenir. La plupart des roches que nous décrirons à titre d'exemples particuliers nous fourniront l'occasion de traiter plus en détail les points en question, bien que le choix de ces exemples soit dicté principalement par d'autres considérations.

Nous allons maintenant nous occuper d'une grande classe de phénomènes, dont l'étude approfondie est de la plus haute importance pour la connaissance exacte des roches silicatées acides et, en général, pour les problèmes les plus intéressants de la pétrographie explicative; ces phénomènes sont ceux que présentent les agrégats sphéroïdaux. Bien entendu, je n'ai pas l'intention d'explorer dans toutes les directions ce vaste champ de recherches; rien que pour relier mes observations d'une manière complète aux travaux sous beaucoup de rapports très précieux que nous possédons déjà, il me faudrait entrer dans des développements critiques que mon plan ne comporte pas. Mais le lecteur un peu au courant de la question n'aura pas de peine à reconnaître que les vues énoncées, entre autres, dans les mémoires d'Ehrenberg, de J. Roth et de Delesse 1), n'ont pas été sans influence sur le cours de mes propres idées.

Les productions globuleuses des roches ne seront étudiées ici que pour autant qu'on peut y constater un état d'invidualisation imparfaite, et bien que la plupart des matières dites sphérolithiques des roches vitreuses et demi-vitreuses appartiennent à cette caté-

<sup>1)</sup> J. Roth, Die Kugelform im Mineralreiche, Leipzig et Dresde, 1844.

Delesse, Recherches sur les roches globuleuses (Mém. de la Soc. géol. V.
1852, p. 301).

gorie, nous n'avons pourtant pas à décrire en détail les nombreuses modifications qu'elles présentent. Nous chercherons seulement à définir d'une manière plus précise, par des caractères généraux, les notions fondamentales, et en même temps nous nous proposerons, comme but spécial, d'établir avec plus d'exactitude la diagnose systématique de la pâte des roches porphyroïdes.

cas, qu'on a voulu appliquer à la classification des idées préconçues sur le mode d'origine, et que par là on a augmenté les difficultés de la simple diagnose descriptive, tout en retardant, bien loin de le favoriser, l'essor des études génétiques rationnelles. Heureument, aucune vue génétique particulière n'est liée au mot sphérolithe; c'est une notion purement morphologique, à laquelle nous conserverons ce caractère. Ordinairement on y attache en outre l'idée d'une certaine structure radiée, sans toutefois songer dans tous les cas à un groupement rayonnant d'aiguilles cristalliues bien développées; nous pouvons lui laisser, d'une manière générale, cet attribut accessoire, et nous avons alors un point de départ très convenable pour nos recherches ultérieures.

Le fait que les sphérolithes ne montrent ordinairement pas un développement véritablement cristallin, et que sous ce rapport ils sont comparables aux matières globuleuses qui se forment dans les verres artificiels, a déjà été signalé plus d'une fois, et il est même à remarquer que l'expression cristallites a été primitivement employée précisément pour ces productions sphérolithiques 1). Les expériences avec le carbonate de chaux ont surtout contribué à nous faire comprendre d'une manière plus nette la formation des grégats globuleux, et nous avons aussi essayé précédemment d'expliquer par des considérations théoriques le mode de formation des sphérolithes dans un magma en voie de solidification. L'attraction tadiale, ou le rapprochement en sphérordes, est la loi générale simple qui régit le groupement des particules matérielles, et elle

<sup>&#</sup>x27;) Voir Naumann, Lehrbuch der Geognosie, t. II, p. 668. — Dans le mémoire le Krug von Nidda, cité par Naumann, l'expression ne se trouve toutesois pas.

peut agir ou bien seule, ou bien concurremment avec une individualisation plus ou moins parfaite des éléments constituants. En nous basant sur les observations recueillies jusqu'ici, nous pouvons maintenant déjà établir une couple de distinctions simples, dont les faits nous donneront bientôt l'occasion de constater l'importance.

Les globulites, que nous avons appris à connaître comme les éléments figurés les plus simples, ne peuvent pas, à proprement parler, être compris parmi les sphérolithes, moins à cause de leur petitesse microscopique, qu'en raison de leur caractère unitaire. Au sens strict, les globulites ne sont jamais des agrégats. Néanmoins, s'il a pu nous arriver çà et là d'employer l'expression dans son acception absolue, pour les corpuscules primitifs des cristaux, nous avons pourtant fait remarquer dès l'abord que lorsque les globulites, par suite de conditions favorables de solidification, forment et se fixent lentement, on ne saurait exiger d'eux ni une dimension déterminée, ni une certaine uniformité de grandeur. Il convient de rappeler cette remarque, parce qu'il en résulte que la question de savoir si les petits sphéroïdes sont unitaires, homogènes, ou si ce sont des agrégats, que cette question souvent difficile à résoudre n'a qu'une importance relative. En d'autres termes, dans l'analyse microscopique des roches, nous pouvons. aussi appliquer la dénomination de globulites à tous les petits éléments sphéroïdaux dont les caractères physiques dénotent une individualisation imparfaite, et qui offrent en général une apparence homogène; cette dénomination n'emportera alors aucune idét absolue, elle n'affirmera pas que les sphérules en question soient, pour des combinaisons déterminées, les corpuscules primitifs les plus petits possible, ni qu'ils soient toujours réellement et parfaitement homogènes. C'est du reste dans ce sens que nous avons déjà entendu l'expression lorsque nous avons décrit les caractères du magma des basaltes.

L'étude des sphérolithes donne maintenant lieu d'y constater une différence bien apparente, suivant que leurs éléments affectent, ou non, la disposition radiée. Je ne crois pas, toutefois, qu'il convienne d'introduire des dénominations exprimant la distinction

sous cette forme tranchée d'une simple opposition; il me semble préférable, en ayant égard à l'ensemble des faits, d'adopter les divisions suivantes. Il arrive assez fréquemment que des globulites, en nombre plus ou moins considérable, s'accumulent en groupes arrondis, qui ne présentent pas la structure radiée. Ces agrégats globuleux ou mûriformes, souvent aussi ellipsoïdaux ou en nodules irréguliers, ne sont donc pas homogénes sous le rapport physique, ni même parsois sous le rapport chimique, bien que tous leurs éléments montrent un état de développement analogue. Nous avons rencontré de pareils agrégats entre autres parmi les cristallites du laitier de Siegburg, ainsi que dans le carbonate de chaux, et les ' petites productions globuleuses du verre à glace de Stolberg rentrent également dans cette catégorie. Les caractères optiques de ces agrégats peuvent être très variables, comme les exemples qui viennent d'être cités nous l'ont appris, et comme il résulte d'ailleurs des vues théoriques auxquelles nous avons été conduits. Pour cette classe de sphérolithes, qui est en général nettement limitée, nous adopterons la dénomination de cumulites. Sous le rapport de la forme et du développement, les cumulites sont donc très voisins des globulites; toutefois, on sera rarement embarrassé au sijet de la désignation à employer.

Quelquefois les sphérolithes résultent du groupement radial de petits sphéroides, lesquels du reste, peuvent consister en globulites homogènes, ou bien représenter déjà des cumulites rudimentaires. Nous donnerons aux agrégats où cet alignement central de petits globules se voit distinctement, le nom de globosphérites 1). D'un autre côté, nous devons aussi faire une classe à part des sphérolithes qui possèdent une structure cristalline-radiée, tels que les grégats de hornblende et d'anorthite du célébre diorite orbicuaire de Corse. Dans les phorphyres, et spécialement dans leur pâte, ces sphérolithes sont rares; mais pourtant ils ne font pas entièrement défaut. Le nom de sphérolithes aciculaires ou bélonos-phérites, exprime très bien leur caractère.

<sup>1)</sup> Le mot est une combinaison un peu barbare, mais je n'en trouve pas d'autre lui exprime la chose aussi clairement et aussi brièvement.

Le plus souvent, toutefois, les agrégats globuleux ne se laissent rapporter avec certitude ni à l'une ni à l'autre des modifications que nous venons de signaler, soit parce que l'analyse exacte de leur structure est impossible, soit parce que dans un seul et même sphérolithe l'état de développement n'est pas partout le même. Nous sommes ici obligés d'avoir de nouveau recours au terme vague de felsite: la plupart des sphérolithes sont en effet des agrégats globuleux felsitiques, montrant, d'une manière plus ou moins distincte, une disposition radiale ou aussi un arrangement concentrique des éléments constituants. Nous étudierons plus loin les principales modifications de ces agrégats, mais ici nous leur assignerons en général, sous le nom commun de felsosphérites, une place entre les groupes mieux caractérisés des globosphérites et des bélonosphérites. L'indétermination de l'état de développement est pour ces felsosphérites un point de plus d'importance que la structure radiée; celle-ci devient souvent très indistincte, et parfois, au lieu de divisions ou dessins radiés, on observe plutôt des lignes de démarcation concentriques.

Enfin on peut aussi prévoir le cas où des grains cristallins sont soudés en noyaux globuleux sans affecter dans leur arrangement une disposition radiée on concentrique. Le mode de formation de ces noyaux sera souvent problématique, mais, à moins que la masse entière de la roche ne soit divisée en sphéroïdes, on n'est pas autorisé à les qualifier simplement de formes de ségrégation, expression qui d'ailleurs ne fournit elle-même qu'une explication très imparfaite. Comme exemple, je rappellerai les sphéroïdes du trachyte dioritique de Schemnitz; mais il y a aussi des cas où de semblables agrégats de grains cristallins sont enclavés dans un magma felsitique ou même vitreux. Par leur structure ils correspondent aux cumulites, et quelle que soit leur origine, rien ne s'oppose à ce qu'on emploie pour les agrégats de ce genre le nom de granosphérites.

J'ai donné ici, dès le début, cette division générale des sphérolithes, parce qu'elle nous facilitera beaucoup la description des exemples particuliers et l'exposé sommaire des faits. Réciproque-

ment, il est clair que c'est seulement par la connaissance de ces faits que la notion des rapports généraux acquerra la précision nécessaire.

Comme premier exemple nous étudierons une roche qui présente, sous une forme extrêmement intéressante, le passage de l'état vitreux à l'état felsitique. Elle provient du Theresienhügel près de Tarczal, non loin de Tokaj, et se compose d'un magma felsitique jaunâtre clair et d'un magma vitreux noir mat, en petits nodules qui se fondent les uns dans les autres; comme éléments enclavés on y voit de petits sphérolithes felsitiques et très rarement un petit grain de sanidine ou de quartz. Quand l'échantillon examiné est taillé en lame très mince, les nodules noirs prennent un aspect hyalin assez clair; leur coloration foncée est due à une turbation trichitique. Les parties felsitiques sont tantôt plus claires tantôt plus foncées, mais toujours entourées d'un bord foncé et peu transparent. Le caractère mixte et la structure nodulaire de la pâte se répètent naturellement en petit, et l'aspect général est par suite très variable. La fig. 5 (pl. XI) montre une petite partie sous un grossissement de 100 fois; cette partie appartient presque en entier à la matière hyaline d'apparence foncée; toutefois, au coin gauche supérieur se voit un segment d'un sphérolithe, à droite l'extrémité d'un nodule felsitique, en bas un grain de quartz. La matière hyaline est remplie de trichites, qui ordinairement sont jetés tout à fait irrégulièrement les uns à côté des autres, mais quelquefois s'accumulent en traînées et affectent alors en général une disposition parallèle.

Les grands sphérolithes n'ont jamais la structure radiée, mais offrent d'ailleurs assez de diversité. Négligeant tout détail à ce sujet, je me bornerai à remarquer que les sphéroïdes oscillent, quant à leur état de développement, entre les cumulites et les granosphérites, sans être particulièrement caractéristiques pour l'une ni pour l'autre de ces deux modifications. Les parties noduleuses sont sous ce rapport tout à fait analogues aux sphérolithes, et dans les unes comme dans les autres la silice libre paraît être un élément essentiel. Les granules cristallins limpides montrent assez souvent

des formes plates hexagonales, et j'inclinerais plutôt à les rapporter à la tridymite qu'au quartz. Entre eux on trouve encore toujours interposée de la matière vitreuse claire, avec pores à gaz et quelques trichites. Le bord faiblement translucide des agrégats consiste en matière felsitique indistincte, qui au côté extérieur se résout en granulations globulitiques. Cette dévitrification globulitique s'étend d'ailleurs aussi, plus ou moins, à travers toute la masse vitreuse, en y limitant et séparant des corps de forme irrégulière ou imparfaitement cristalline, de sorte qu'à un faible grossissement, comme celui de la figure, l'œil saisit une espèce de dessin marbré.

Une petite partie de cette pâte est représentée dans la fig. 6 à un bon grossissement de 800 fois. Les trichites apparaissent maintenant comme des agrégats granuleux, chargés de poils à la manière de certaines chenilles, et constituant des margarites, les uns courts et brun foncé, les autres plus longs et clairs, qui divergent en tous sens dans la masse vitreuse. Un petit nombre de trichites seulement restent, à ce grossissement, opaques et d'apparence simple; la plupart sont translucides, brun clair ou foncé, et composés de globulites soit simplement disposés en file, soit aussi groupés latéralement; sous ce rapport, les formes présentent une certaine similitude entre elles dans les traînées continues, ainsi que dans quelques petits espaces situés en dehors de ces courants. Dans les rayons latéraux, la structure margaritique est beaucoup plus délicate, et pourtant mieux reconnaissable, que la figure n'a pu le rendre; il est difficile aussi de donner par le dessin une bonne idée de la manière dont, par l'accumulation de ces éléments margaritiques, le magma prend un caractère felsitique. Quelquefois les trichites se réunissent aussi en petits agrégats centraux, constituant ainsi ce que nous avons appelé des globosphérites. Une circonstance digne de remarque, c'est la relation qui existe manifestement entre les trichites et la matière felsitique. Plus l'état général de dévitrification du magma est prononcé, plus les trichites sont rares et imparfaits; les granules obscurs ont alors eu plus de peine à se juxtaposer, et il semble même que

parfois les grains déjà enchaînés aient de nouveau été un peu séparés par la dévitrification felsitique du magma.

Les petites délimitations sphéroïdales, que le dessin marbré indique dans la masse vitreuse, s'accusent par un caractère nouveau quand on a recours aux phénomènes optiques. Le verre présente en effet un faible degré de double réfraction; entre les nicols croisés, les petits sphérordes tranchent encore mieux les uns sur les autres, et dans chacun d'eux apparaît une croix neutre sur un fond blanc-bleuâtre. L'action polarisante n'est pas en rapport régulier avec la position des trichites ou margarites; pour en avoir une idée nette, on doit se représenter, dans la fig. 6, une croix noire unique occupant tout le champ, et dans la fig. 5, sur chacune des petites aires de la pâte vitreuse, une petite croix ayant ses branches parallèles à celles de toutes les autres. Il n'est guère douteux que nous avons affaire ici à un phénomène de pression, analogue à celui que nous ont offert les cristallites du verre à glace (voy. Pl. III). La tension réciproque des sphéroïdes de condensation, qui dans les roches vitreuses a fréquemment conduit à des fendillements moléculaires et à des divisions perlitiques, trouve ici son expression dans une condensation moléculaire correspondante. Il est très probable que ce phénomène a été influencé par l'état spécial d'agrégation dans lequel la masse se trouvait au moment de la séparation des éléments cristallitiques, bien que la double réfraction n'ait pas été liée directement à la forme de ces éléments.

Parmi les nodules et les sphérolithes de cette roche se trouvent aussi, comme nous l'avons dit plus haut, beaucoup de petits cumulites; mais la structure de ces agrégats peut être mieux étudiée sur d'autres exemples. Sous ce rapport on doit distinguer surtout l'acide silicique, qui non-seulement donne fréquemment lieu par lui-même à de pareilles formes globuleuses, mais qui, par ses combinaisons en proportions indéfinies avec les terres et les alcalis, a probablement aussi beaucoup contribué à l'individualisation imparfaite des magmas silicatés.

La silice prend, parmi les substances minérales difficilement

solubles, une place analogue à celle que le carbonate de chaux occupe parmi les combinaisons qui se dissolvent plus aisément. Chez la silice aussi existe le dimorphisme, et à côté des nombreuses formes cristallines du quartz, nous avons la série des états de développement imparfait qui caractérisent les opales, les calcédoines, les silex, etc. L'action spéciale que l'eau, considérée comme agent dissolvant, exerce sur la silice, trouve également son analogue chez le carbonate de chaux; malheureusement, à cause de la solubilité moindre de la silice, il est encore beaucoup plus difficile de déterminer pour ce corps les conditions qui donnent lieu à telle ou telle modification de la forme. 1)

Je ne me propose pas de décrire ici en détail les caractères microscopiques des divers minéraux siliceux. C'est dans l'action polarisatoire que la différence de l'état d'agrégation se prononce le mieux. Les opales et les hyalites sont, comme on sait, isotropes; les calcédoines, bien que rarement tout à fait anhydres, se laissent reconnaître pour des agrégats arrondis, grenus ou finement radiés, de corpuscules primitifs; les silex et la plupart des variétés de jaspe montrent entre les nicols croisés une faible lueur blanc-bleuâtre et, du reste, une structure cumulitique. Des formes d'agrégation spéciales m'ont été offertes par plusieurs échantillons de la chrysoprase de Kosemtitz en Silésie. A un grossissement d'environ 500 fois, le minéral se voit rempli de ces espèces de dessins dits en fortifications, et en beaucoup d'endroits on observe des hexagones réguliers ayant à l'intérieur une structure striée concentrique.

L'acide silicique présentant ainsi, lorsqu'il se trouve isolé en masses plus ou moins grandes, des états d'agrégation divers et liés par certains passages, il n'est pas étonnant que ce corps se

<sup>1)</sup> Voy. à ce sujet deux Mémoires importants qui ont paru durant l'impression de ces feuilles:

O. Maschke, Uber Abscheidung krystallisirter Kieselsäure aus wässerigen Lözungen. Poggend. Ann. CXLV, p. 549.

H. Behrens, Mikroskopische Untersuchungen über die Opale. Sitzgsber. der Wiener Akademie LXIV, 1. Abth.

rencontre aussi avec des modifications diverses dans la pâte des roches porphyroïdes acides.

Il est connu que la calcédoine et l'opale, en parties macroscopiques, sont assez abondantes dans les trachytes quartzeux de la Hongrie; tantôt elles y forment des druses celluleuses caractéristiques, que M. von Richthosen a appelées lithophyses, tantôt des veines ou des nodules limpides ou à reflet opalin bleuâtre, qui sont ordinairement soudés d'une manière très intime avec la pâte. Le plus souvent, toutefois, la matière qui tapisse la cavité des petites druses se compose de petits agrégats globuleux, auxquels nous devons appliquer, d'après la division établie ci-dessus, le nom de cumulites. Les mêmes agrégats se retrouvent au bord des nodules de calcédoine, où d'ordinaire ils se distinguent nettement de la masse grenue ou radiée de la calcédoine. C'est dans les cavités des druses microscopiques que l'état de développement des cumulites se laisse le mieux étudier. La fig. 1, Pl. XII, représente, à un grossissement de 500 fois, une petite partie de la pâte d'un trachyte quartzeux de Hlinik près de Schemnitz. La structure générale de la pâte est microsphérolithique, mais entre les felsosphérites radiés se trouvent des cumulites siliceux, ou des cavités géodiques, allongées dans un même sens, qui sont tapissées de ces élégants agrégats. La structure de ceux-ci est facile à reconnaître dans la figure; de petits globules parfaitement ronds sont soudés en formes uvaires et sphéroïdales, qui à l'intérieur paraissent ordinairement homogènes. Les globules élémentaires, que nous regardons comme des globulites, ont partout dans la roche des dimensions assez constantes, et mesurent environ 0,01 mm.; la grandeur des agrégats s'élève à 0,06-0,08 mm., mais quelquefois on voit aussi, au bord des géodes, des globulites isolés. Les caractères optiques des cumulites siliceux sont en général variables, et nous indiquent également un état de passage. Dans la roche qui nous occupe, les globulites isolés sont toujours parfaitement isotropes, les cumulites ont à un faible degré la double réfraction; tandis qu'à la lumière ordinaire l'intérieur de l'agrégat paraît homogène et blanc, entre les nicols croisés on peut souvent

nettement reconnaître, même au centre, la structure sphéroïdale et botryoïde. Le reflet lumineux reste pourtant toujours extrêmement faible, semblable à celui que produiraient des globules de verre qu'une pression mutuelle aurait rendus légèrement biréfringents.

Le reste de la pâte de la roche se compose en majeure partie de felsosphérites. Les agrégats en forme d'aiguilles ou de petits faisceaux sont souvent dispersés irrégulièrement, mais plus généralement ils sont groupés sphéroïdalement autour d'un centre, comme le montre la figure. A l'intérieur de ces groupes on voit, à l'aide d'un fort grossissement, des granules arrondis et des agrégats margaritiques, mais jamais les corpuscules primitifs des sphérolithes ne forment de véritables aiguilles cristallines. Dans le magma felsitique l'action polarisatoire est également très faible; beaucoup d'endroits sont complétement isotropes, les sphérolithes donnent ordinairement une lueur blanc-bleuâtre, avec une croix neutre. A cette occasion, une courte remarque générale au sujet de l'action polarisatoire des sphérolithes ne sera pas déplacée. De même que la structure, les caractères optiques des sphérolithes offrent aussi de grandes différences. Mieux on reconnaît à la lumière ordinaire une structure finement radiée, mieux aussi se manifeste entre les nicols croisés un effet de lumière finement radié. Toutesois, il n'arrive pour ainsi dire jamais que cet effet lumineux soit entièrement uniforme, même lorsqu'on a devant soi une section parfaitement plano-parallèle du sphérolithe. Sans compter que la forme de celui-ci n'est ordinairement pas une sphère parfaite, et que fréquemment le point d'où partent les rayons a une position excentrique, les différentes parties du sphérorde ne présentent pas non plus un développement tout à fait égal et symétrique; il se compose plutôt d'un assemblage de segments houppés, variables en nombre et en grandeur, dans chacun desquels les particules sont distribuées et condensées uniformément, mais qui, sous ce double rapport, sont différents entre eux. Or, comme ces segments empiètent ordinairement plus ou moins l'un sur l'autre par leurs bords, l'effet de polarisation se trouve altéré en ces points, et l'on obtient ainsi une division en aires, les unes claires les autres foncées ou

colorées, division qui est foncièrement indépendante de la position relative des deux nicols. Des faits de ce genre se laissent très bien étudier chez les substances artificielles qui cristallisent volontiers en agrégats rayonnés, telles que l'asparagine et la salicine, et ils se répètent, dans des conditions naturelles, chez les sphérolithes des roches silicatées.

Les cumulites siliceux, ainsi qu'il a été dit, sont agglomérés en nodules et en druses. Bien qu'il n'existe aucune démarcation tranchée entre eux et le reste de la pâte, ils ne forment pourtant jamais, dans cette roche, partie intégrante des felsosphérites; ces deux espèces d'éléments sont en général séparés l'un de l'autre. On peut donc regarder ici la ségrégation des cumulites siliceux comme un acte particulier de la constitution de la roche, lequel toutefois est dans une connexion très étroite avec la formation des felsosphérites. Comparativement à la production des éléments cristallins inclus, la consolidation de la pâte s'est sans doute effectuée, de même que dans la plupart des roches porphyroïdes, par un phénomène spécial et dans une phase distincte, soit qu'on doive y voir une solidification véritablement pyrogène, analogue à celle des scories, soit qu'il faille l'attribuer à une concrétion et silicification par des eaux et des vapeurs chaudes. Les modifications caractéristiques sous lesquelles se présente la silice donnent lieu de croire que la seconde de ces deux hypothèses mérite d'être prise en sérieuse considération pour la théorie de la formation des roches en question.

Pour avoir une idée plus complète de l'apparence des cumulites siliceux et du développement sphérolithique dans ces porphyres quarzeux relativement modernes, nous étudierons encore au microscope une seconde roche du district de Schemnitz. Cette roche, d'une composition tout à fait analogue à celle de la précédente, provient des environs d'Apathi dans le Granthal. La fig. 3, Pl. XII, représente une petite partie bien caractérisée d'un échantillon préparé pour l'observation microscopique; afin de donner jusqu'à un certain point une vue de l'ensemble, j'ai choisi un grossissement faible (100 fois), mais les détails de structure ont été

achevés à un grossissement de 500 fois; même des systèmes d'objectifs beaucoup plus puissants sont d'ailleurs incapables de résoudre d'une manière plus complète, en formes déterminées, la matière felsitique de ces roches.

Dans de petites druses et de petits nodules, qui par leur allongement et leur orientation indiquent, de même que les inclusions cristallines, une certaine direction de courant, se trouvent les cumulites siliceux transparents, sous les mêmes formes que nous leur avons reconnues dans la roche de Hlinik. L'intérieur des nodules est ici fréquemment rempli de calcédoine radiée ou granuleuse, qui alors à son tour renferme de nouveau des cumulites botryoïdes; mais toujours la limite entre ceux-ci et la calcédoine est nettement marquée. Beaucoup de cumulites se voient aussi isolés au milieu du magma felsitique, et cela aussi bien dans les felse sphérites que dans les espaces intermédiaires. Ce magma felsitique montre partout une tendance à former des agrégats sphéroïdaux, dans lesquels on observe quelquefois une structure radiée, mais plus fréquemment encore des dessins concentriques, rappelant les couches annuelles des arbres. La coupe de la plupart de ces agrégats est entourée d'un bord plus clair, qui diffère peutêtre de l'intérieur du sphéroïde par une plus forte proportion de silice. Les éléments cristallins d'une certaine étendue, grains de quartz ou lamelles de mica, sont irrégulièrement disséminés à l'entour ou à l'intérieur des felsosphérites; quelquefois ces derniers adhérent, sous forme de demi-sphéroïdes, à l'une des faces d'un grand cristal de feldspath. Quant aux petits trichites bruns qu'on remarque dans les agrégats, ils sont ordinairement disposés radialement.

L'action polarisatoire est de nouveau variable; une grande partie du magma felsitique est complètement isotrope, d'autres endroits offrent un faible degré de double réfraction. Les cumulites siliceux montrent en général une action plus prononcée que le felsite, tout en restant, sous ce rapport, notablement inférieurs aux cristaux ou aux nodules de calcédoine.

La combinaison des cumulites siliceux avec la matière felsitique

est parfois encore beaucoup plus intime que dans les exemples qui viennent d'être décrits. Dans maintes roches, la pâte entière présente l'apparence d'un agrégat nuageux de cumulites, qui se composent en partie de silice libre et en partie de matière felsitique. La fig. 2, pl. XII, est l'image microscopique d'un trachyte quarzeux de Borsva près de Telkibanya. La roche a une couleur gris-brunâtre claire, une cassure assez lisse, presque conchoïde, et est traversée de nodules siliceux opalescents; par son aspect extérieur, comme par sa constitution microscopique, elle ressemble beaucoup au sanidophyre corné de la Petite-Rosenau dans le Siebengebirge. La pâte est un agrégat nuageux de cumulites, qui eux-mêmes résultent de l'agglomération d'une innombrable quantité de petits globules. Rarement on voit une indication de groupement radial. De la matière siliceuse limpide et isotrope forme l'enveloppe extérieure des cumulites, et remplit aussi des fissures étroites et des espaces intermédiaires nodulaires. Dans les grands nodules, de la calcédoine est déposée en agrégats radiés ou granuleux, biréfringents; leur bord extérieur est formé de cumulites siliceux, qui souvent sont finement frangés d'appendices trichitiques pénétrant dans la calcédoine. L'intérieur des cumulites est jaunâtre; on n'y distingue pourtant pas de noyau proprement dit, mais il est probable que la composition chimique change graduellement du centre à la circonférence, de manière à passer d'un silicate acide à de la silice libre et en partie hydratée. Les cumulites ne montrent que çà et là une très faible action polarisante.

Un de mes élèves, M. Fennema, ayant déterminé la quantité de silice dans un échantillon où l'on ne voyait pas à la loupe de nodules de calcédoine, l'a trouvée égale à 77,90 pour cent. Par digestion durant sept heures dans une dissolution de potasse caustique, il s'est dissous 31,77 p. c. de silice et 0,9 p. c. d'alumine et d'autres bases; le résidu insoluble a donné 72,636 p. c. de silice; la proportion d'eau s'y élevait à 1,638 p. c. La silice insoluble doit être attribuée en partie aux substances disséminées dans la masse, quartz, sanidine, hornblende et mica; toutefois, le volume de ces éléments est très petit comparativement

à celui de la pâte. La silice soluble, en combinaison avec l'eau, forme sans doute la partie essentielle de la matière des cumulites et des nodules siliceux amorphes.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, il n'est guère douteux que dans ces trachytes quartzeux la séparation des cumulites et la formation des felsosphérites doivent être attribuées à une action indépendante de la formation des éléments cristallins disséminés; elle peut avoir duré plus ou moins longtemps, et l'état de mobilité des particules, qu'elle suppose, peut être rapporté aussi bien à une dissolution aqueuse qu'à l'intervention partielle d'une température élevée. A ce sujet, il mérite d'être remarqué que les cumulites siliceux jouent quelquefois, par rapport aux éléments cristallins plus anciens, le rôle de véritables pseudomorphoses de substitution. C'est ainsi que dans la variété verdâtre du trachyte quartzeux de la pente de la meulière, dans la vallée de Hlinik, les espaces primitivement occupés par la hornblende sont remplis, en tout ou en partie, de cumulites siliceux parfaitement semblables à ceux que nous avons décrits ci-dessus.

Si, d'après cela, la coagulation ou consolidation de la pâte doit être considérée comme un acte particulier du développement total, la constitution microscopique des roches dont il a été question, aussi bien que leur aspect général de matières absolument fraîches et inaltérées, repousse pourtant la supposition que la pâte aurait d'abord éprouvé la solidification vitreuse, et qu'ensuite, par une lente transformation moléculaire, elle serait arrivée à son état actuel. Cette circonstance nous oblige à mettre d'autant mieux en lumière les cas où les choses se passent d'une manière différente; nous devons montrer expressément que, dans des masses originairement vitreuses, des changements moléculaires graduels peuvent donner naissance à des productions cristallitiques tout à fait analogues à celles que nous venons d'apprendre à connaître pour produits primitifs de la solidification. Une pareille dévitrification secondaire, — mais où l'individualisation des particules de la masse reste toujours très imparfaite, — s'observe fréquemment dans les verres artificiels qui ont été exposés pen-

dant longtemps aux influences atmosphériques. La plupart des verres de l'époque romaine présentent ce genre d'altération, et lorsqu'on les examine au microscope, on voit que leur partie superficielle est composée, jusqu'à une certaine profondeur, de petits cumulites, qui parfois sont alignés en files ou groupés en étoiles. Cà et là on trouve aussi des traces de double réfraction. Il est clair que dans le verre solide il ne saurait être question, comme chez les liquides, de mouvement et de groupement libres des particules similaires; par contre, on peut très bien se figurer que, en vertu de groupements cristallitiques originels, il existe dans le verre une certaine hétérogénéité physique, qui toutefois ne se manifeste que par les effets inégaux dus à de lentes actions chimiques. En conséquence du changement de volume qui accompagne le changement chimique, une pression mutuelle et un faible degré de biréfringence peuvent se produire. Des modifications tout à fait analogues apparaissent souvent, d'une manière inattendue, dans certains verres, quand on les expose à la chaleur; les verres de lampe, les verres de lunettes, etc., donnent fréquemment l'occasion d'observer ces transformations moléculaires 1).

Dans les verres naturels, le caractère secondaire des productions felsitiques se laisse souvent très bien reconnaître sans examen approfondi, à ce que l'altération est limitée à la surface de la roche ou aux fentes qui la traversent. Fréquemment, on ne trouve qu'une écorce felsitique très mince enveloppant toutes les parties superficielles; dans d'autres cas, la masse vitreuse foncée offre une croûte felsitique d'un pouce d'épaisseur, et à l'intérieur la dévitrification s'étend, suivant les fissures moléculaires, sous forme de dessin réticulé.

Des exemples de pareilles roches vitreuses plus ou moins altérées se rencontrent parmi les perlites des environs de Schemnitz, et aussi parmi les obsidiennes du district de Tokaj. Ces dernières présentent, en partie, beaucoup d'analogie avec les pechsteins de

<sup>1)</sup> Voy. à ce sujet les Mémoires de M. Splitgerber, *Poggend. Ann.*, t. l.XXXII (1851), p. 453; ainsi que:

Vogel und Reischauer, Dingler's Polyt. Journ., t. CLII (1859), p. 181.

Meissen; c'est ainsi qu'une roche de Szanto, dont nous allons étudier en détail la constitution microscopique, est tout à fait semblable à la variété vert olive du pechstein de la Saxe. Un petit échantillon de la roche en question, lequel ne montre qu'une dévitrification relativement faible, est représenté, à un grossissement de 100 fois, dans la fig. 4, pl. XII, tandis que la fig. 5 donne l'image d'une partie de cette même préparation vue à un bon grossissement de 800 fois. Ce verre, qui en masse est d'un vert foncé, devient presque limpide comme de l'eau quand il est réduit en lame mince; on y voit toutefois des traînées de trichites noirâtres, dans lesquels, à un fort grossissement, on reconnaît aussi une structure margaritique. La masse vitreuse est traversée dans tous les sens par des fissures felsitiques, d'un blanc jaunâtre, formant une espèce de réseau, et entre lesquelles s'observent en outre des dessins orbiculaires semblables à des arabesques, indices très probables d'une condensation sphéroïdale opérée pendant la solidification. Ce sont des traces du même phénomène qui dans ces roches se manifeste si souvent sous la forme de divisions perlitiques. Si nous examinons une petite partie de ces arabesques felsitiques à un fort grossissement (fig. 5), nous voyons que le felsite consiste en une accumulation d'agrégats sphéroïdaux, qui sous le rapport de la forme ressemblent beaucoup aux cumulites décrits précédemment. Ils sont ordinairement de couleur jaune clair, et constitués par l'agglomération de très petits globules; mais souvent aussi ils ont une apparence tout à fait homogène. En général, ils sont entourés d'une sphère bien limitée de matière vitreuse claire, dont le cumulite jaunâtre forme le noyau. Ailleurs, toutefois, on voit aussi des agrégats en forme de houppes radiées, et en outre des nodules brunâtres, à contour irrégulier, où l'on reconnaît distinctement une structure granuleuse, globulitique.

L'action polarisante est de nouveau variable, mais généralement très faible; plusieurs des formes globuleuses sont complétement isotropes, les agrégats radiés montrent au contraire une double réfraction un peu plus forte.

L'altération felsitique secondaire a exercé une influence très

remarquable sur les trichites inclus dans la masse. Ceux-ci, en effet, ont été entraînés dans la dévitrification, et cela si complétement, que dans les parties felsitiques on ne distingue ordinairement plus de traces des petites aiguilles noires. Quelquefois, leurs formes allongées se sont encore conservées dans les cumulites, mais, en d'autres points, forme et substance, tout a été absorbé entièrement. Ce phénomène n'a pas été accompagné de l'apparition d'oxyde de fer ou d'hydrate d'oxyde de fer, d'où l'on peut conclure que la matière primitive des trichites n'était pas du fer magnétique. Il est difficile de rien préciser au sujet de l'altération chimique qui a déterminé la dévitrification; toutefois, il paraît probable que l'absorption d'eau y a joué un rôle. La zone claire, qui entoure les cumulites, indique peut-être jusqu'où l'action a consisté essentiellement en une pénétration mécanique par un liquide aqueux, sans qu'une véritable combinaison chimique se soit effectuée.

Dans les pechsteins de Meissen, les phénomènes de la dévitrification secondaire sont tout à fait les mêmes que dans cette roche plus moderne de Szanto; on y retrouve aussi, en petit nombre, les trichites altérés felsitiquement. Dans les variétés rouges, la formation du felsite a été accompagnée de la séparation de ferrite, oxyde ou hydrate d'oxyde de fer.

Jusqu'ici nous n'avons appris à connaître les sphérolithes, tant cumulites que felsosphérites, que sous des formes microscopiques. Lorsque les productions sphéroïdales atteignent des dimensions plus considérables, l'état de développement du magma présente, au fond, des modifications entièrement semblables; néanmoins, en ce qui concerne la structure de l'ensemble, il n'est pas rare d'observer encore d'autres particularités, qui ne sont pas sans importance pour l'interprétation génétique. Nous allons donc examiner spécialement, dans cette catégorie, une roche qui peut être regardée comme un exemple extrêmement instructif pour l'étude de la formation des sphérolithes, comme pour celle de la dévitrification felsitique en général. Cette roche sphérolithique, déjà plus d'une fois décrite, et qui constitue également un trachyte quartzifère ou

porphyre quartzeux moderne, est celle de Tolcsva près de Tokaj. En échantillons ordinaires, elle a l'aspect d'un felsite compacte, gris-bleuâtre, dans lequel les grains cristallins disséminés, quartz et sanidine, sont très petits et très peu nombreux; des nuances de couleur y produisent un dessin fluidal, finement nodulaire, auquel correspond aussi une division assez marquée en strates planoparallèles. En dépit de cette structure parallélique, et en apparence sans relations avec elle, de grands sphérolithes remplissent la roche. "Sur la surface d'une cassure quelconque on voit des faisceaux de rayons divergents, de 1 à 2 pouces de diamètre; chaque rayon s'étend suivant une ligne courbée, irrégulière, et se bifurque plusieurs fois. C'est évidemment le résultat d'une attraction cristalline au sein d'un magma homogène. Ce dernier, avec sa couleur foncée, sépare les rayons filamenteux, de couleur plus claire, etc." 1). De ce passage de M. von Richthofen, je ne puis guère admettre que la première partie, celle qui concerne l'apparence extérieure des sphérolithes. Leurs caractères essentiels sont faciles à reconnaître dans l'image microscopique donnée par la fig. 1, pl. XIII. On y voit deux segments, un grand et un petit, de deux sphérolithes, avec la masse intermédiaire correspondante. Notons, pour commencer, que la préparation ne laisse observer que çà et là une faible action biréfringente. Les rayons obscurs forment le corps sphérolithique proprement dit, lequel est toutefois entouré, et souvent aussi divisé concentriquement, par des anneaux ou des enveloppes sphériques de la masse intermédiaire claire. Du côté d'une pareille couche intermédiaire, les branches obscures ne sont pas terminées nettement et régulièrement, mais elles se fondent insensiblement dans le magma clair. Quelques-unes s'y avancent assez loin, et parfois même de faibles linéaments relient entre elles les branches placées de part et d'autre de la couche; ordinairement, en tout cas, les parties correspondantes paraissent être situées dans le prolongement l'une de l'autre, de sorte qu'il manque bien un segment des deux branches,

<sup>1)</sup> F. v. Richthofen, Studien aus den Ungarisch-Siebenbürgischen Trachytgebirgen (Jahrb. d. Geol. Reichsanst., 1860, p. 180).

mais qu'une connexion primitive n'en est pas moins indiquée. Aussi bien dans les branches obscures que dans les interstices clairs qui les séparent, on voit beaucoup de trichites noir-brunâtre, auxquels, à un bon grossissement, on peut aussi reconnaître une constitution margaritique. Dans les branches obscures, ces trichites sont orientés suivant une direction prédominante, laquelle est la même pour toutes les parties du sphérolithe; cette direction est par conséquent indépendante de la formation sphéroïdale, mais elle correspond à la structure parallélique, à la division stratorde de la masse totale. Dans le magma clair interposé entre les branches obscures, les trichites ne sont pas aussi abondants, et à une certaine distance des branches ils se perdent tout à fait: mais, ce qui est très remarquable, c'est que, au voisinage de ces formes, ils s'y adaptent par leur nombre et leur direction, de manière à montrer clairement que le magma interposé a éprouvé un mouvement fluidal propre, qu'il a dû être liquide alors que les branches obscures étaient déjà consolidées, et pendant que leurs fragments disjoints conservaient en général leur position relative. On peut admettre, d'après cela, que, dans la masse épanchée horizontalement et en voie de solidification, il s'est opéré d'abord une concentration sphérolithique et un groupement radial correspondant; ensuite il s'est produit une réaction par laquelle le magma est redevenu en partie liquide; les sphérolithes eux-mêmes en ont subi l'atteinte, et leurs divisions à l'état d'esquilles minces ont été fondues sur les bords, arrondies et séparées par le magma reformé; mais, avant que la fusion fût complète, la solidification est de nouveau intervenue. Ces divers phénomènes peuvent avoir été très rapprochés dans le temps, et avoir eu pour cause un dégagement secondaire de chaleur, analogue à celui que l'on a eu plus d'une fois l'occasion d'observer dans nos courants de lave modernes.

Il importe de remarquer que ces phénomènes paragénétiques spéciaux ne nous sont dévoilés, dans le cas particulier dont il s'agit, que par le fait seul de la présence et de la disposition des trichites. Dans beaucoup d'autres roches, la solidification peut avoir traversé des phases du même genre, sans que la chose soit

attestée, comme ici, par des documents irrécusables, mais toujours accidentels.

A un fort grossissement, on reconnaît que le magma des sphérolithes, abstraction faite des trichites, présente la dévitrification felsitique. Dans les interstices clairs il y a encore beaucoup de matière vitreuse homogène, qui toutefois est rendue trouble par des grains de ferrite d'un jaune brunâtre. Dans la partie centrale des sphérolithes, les branches montrent parfois une légère action polarisante. Dans les grands espaces qui séparent les différents sphérolithes, l'état du magma est analogue à celui des interstices entre les branches; néanmoins, il s'y trouve aussi beaucoup de petits felsosphérites, qui offrent parfois de fines stries radiées, ainsi que des cumulites siliceux et d'autres nodules limpides, qui probablement ne consistent pas en acide silicique libre. Ces dernies sont des productions singulières, d'apparence drusillaire; le milieu est formé de verre clair, isotrope, souvent creusé de pores à gaz, et dans lequel pénètrent des microlithes clairs et doublement réfringents, qui partent de la périphérie. La pâte, dans ces grands espaces, renferme aussi beaucoup de ferrite, d'un brun tantôt clair et tantôt foncé, en grains amorphes ordinairement accumulés en nodules irréguliers.

Puisqu'il vient d'être question de l'oxyde ou hydroxyde de fer auquel nous donnons, pour abréger, le nom de ferrite, je crois devoir intercaler ici une couple de remarques, qui serviront peutêtre à appeler l'attention sur cette matière de peu d'apparence, et à provoquer des recherches propres à nous en donner une connaissance plus précise.

C'est surtout, comme on sait, dans les roches porphyroïdes anciennes, les porphyres quartzeux, les porphyrites, en partie aussi les mélaphyres, qu'un pigment ferrugineux, brunâtre ou rougeâtre, pénètre fréquemment la masse entière et est l'agent principal de la coloration. Dans les roches éruptives plus modernes, en particulier dans les trachytes et basaltes non quartzifères, l'imprégnation par des éléments rubigineux est très rare, tandis que le fer oxydé magnétique et les silicates ferreux non

altérés jouent dans ces roches un rôle beaucoup plus considérable. Ce fait conduit tout naturellement à croire que, dans les roches anciennes, la coloration ferrugineuse provient d'une décomposition lente, et, pour certains cas particuliers, on peut même rendre très probable que cette coloration secondaire a de nouveau été suivie d'une décoloration due à la réduction et à l'entraînement de l'oxyde de fer. A cette manière de voir très fondée il faut toutefois opposer immédiatement cet autre fait, que dans les roches basiques anciennes, spécialement dans les différentes variétés de diorites, une pareille coloration rubigineuse secondaire ne s'est pas produite. L'opposition n'est d'ailleurs pas simplement apparente, en ce sens que cette coloration pourrait être masquée par d'autres éléments, de teintes foncées; car l'examen microscopique met hors de doute que, dans les diorites, la quantité d'oxyde de fer amorphe est, absolument parlant, extrêmement petite. La transformation moléculaire, chez ces roches, se manifeste plutôt par l'apparition de combinaisons serpentineuses, et, circonstance remarquable, elle a ordinairement laissé le fer magnétique sans altération aucune.

La présence de la ferrite, dans les porphyres, peut donc difficilement être attribuée à la seule action du temps, mais elle doit nécessairement se trouver, d'une manière ou d'autre, dans un rapport causal avec la composition minéralogique de ces roches, ou avec leur mode primitif de formation. Pour ce qui regarde la composition, il n'est guère possible de chercher directement dans la nature différente des éléments cristallins l'explication du contraste que nous avons signalé entre les porphyres et les diorites; mais, ce qui semble mériter davantage d'être pris en considération, c'est que les diorites sont ordinairement des agrégats complétement cristallins, tandis que les porphyres contiennent en général un magma imparfaitement développé.

La coloration ferritique n'est d'ailleurs pas constamment étrangère aux porphyres quartzeux d'âge récent; beaucoup de trachytes quartzeux de la Hongrie nous en offrent la preuve, et en particulier les roches de Erdobenya, Tolsva, et autres localités des

ARCHIVES NÉERLANDAISES, T. VII.

environs de Tokaj, sont le plus souvent colorées en rougeâtre par de l'oxyde de fer amorphe. Ici, non-seulement le peu d'ancienneté de la roche et l'état complètement inaltéré des éléments disséminés plaident contre l'hypothèse d'une transformation moléculaire lente, mais la distribution de l'oxyde de fer dans la pâte est aussi telle, qu'on ne peut admettre qu'une formation directe et au moins contemporaine de la solidification de la pâte, ce qui constitue une différence notable avec les porphyres anciens. Dans les trachytes quartzeux, le pigment rouge n'imprègne pas uniformément toute la masse de la pâte, mais il est ordinairement concentré dans des nodules ou des bandes fluidales; rarement aussi il pénètre dans les fissures moléculaires des grains de quartz ou de feldspath, comme cela a généralement lieu dans les porphyres anciens.

Il n'en résulte pas, toutefois, que l'oxyde de fer amorphe doive être regardé comme un véritable produit de solidification pyrogénée. Non-seulement une pareille manière de voir rencontrerait des difficultés au point de vue purement chimique, mais il importe aussi de noter, comme argument géologique, que dans les roches vitreuses, les obsidiennes, les perlites, les ponces, et aussi dans les pechsteins anciens, où l'on trouve des productions microscopiques si variées, la ferrite ne se rencontre pas à titre de formation primitive. Lorsque dans ces roches apparaît l'oxyde de fer rouge, par exemple dans les pechsteins de Meissen, sa distribution est liée à des fissures moléculaires, et on lui reconnaît avec évidence une origine secondaire.

Au contraire, dans les tufs porphyriques, tant anciens que modernes, et particulièrement dans les brèches hydroquartzeuses des terrains trachytiques de la Hongrie, la coloration ferrugineuse est très générale, et nous n'avons d'ailleurs qu'à penser aux jaspes et aux agates ordinaires, pour être convaincus que la formation hydrochimique de la silice s'accompagne très volontiers du dépôt d'oxyde de fer anhydre ou hydraté.

Si d'autres faits conduisent à conclure que la formation ou le durcissement de la pâte doit être regardée comme un acte spécial de la constitution de la roche, la présence de la ferrite paraît indiquer que dans ce phénomène, chez les roches en question, des réactions hydrochimiques ont joué un certain rôle. Il est probable que, dans beaucoup de cas, on doit se figurer le durcissement de la roche comme une consolidation de sables volcaniques, à laquelle la chaleur et l'action dissolvante de l'eau ont pu coopérer dans une mesure très variable.

Ces considérations s'appliquent aussi bien aux roches éruptives anciennes qu'à celles d'une date plus récente. A part les phénomènes ultérieurs de décomposition, les porphyres quartzeux doivent être regardés comme exactement homologues aux trachytes quartzeux; en ce qui concerne leur coloration ferritique, l'hypothèse la plus simple est donc d'admettre que l'oxyde de fer amorphe doit être rapporté en partie à la formation primitive de la roche, entendue comme il vient d'être dit, et en partie aussi à une décomposition secondaire graduelle. Du reste, en maintes circonstances, les changements secondaires ont produit, comme on sait, un effet de réduction et de décoloration, plutôt qu'un effet d'oxydation et de coloration plus intense.

Je n'aime pas à trop étendre, dans la pétrographie, les explications génétiques; mais, s'il y a en cette matière une opinion méritant d'être généralisée, c'est que la coagulation ou la consolidation de la pâte des roches porphyriques a constitué un acte distinct dans la formation de la masse, et que les grains cristallins empâtés se sont séparés à un moment antérieur et, en général, à une place et sous un état différents de ceux où nous les voyons aujourd'hui. Fréquemment, il est vrai, le développement et la différenciation de la pâte peuvent s'être faits d'une manière analogue à celle qui a donné naissance aux premières productions minérales; mais il a aussi pu arriver que la nature chimique et le mouvement du magma aient exercé sur les cristaux formés antérieurement une action destructive, au lieu de tendre à les conserver et à en accroître le nombre.

Bien que ces considérations pétrogénétiques ne soient pas dans un rapport direct avec l'objet spécial du présent travail, elles ont pourtant une importance si considérable pour toute étude concernant les matières porphyriques, que je veux encore décrire une roche de la Hongrie, qui non-seulement mérite un intérêt particulier à raison de ses éléments constituants et de l'état caractéristique de sa pâte, mais qui offre aussi un exemple éminemment propre à illustrer les réflexions précédentes.

La roche dont il s'agit est un trachyte foncé, qui se montre près de Somos Ujfalu, dans un groupe volcanique isolé, les Monts-Karancs. Ces anciens cônes volcaniques, dénommés d'après le plus élevé d'entre eux, le Karancs, s'élèvent au milieu du terrain tertiaire à l'est de l'Eipel, au nord-est de Szeszeny, entre les Monts-Matra et les contre-forts sud-ouest du dépôt trachytique de Schemnitz 1). Je n'ai pas visité moi-même cette contrée. Mes recherches microscopiques ont porté d'abord sur un échantillor faisant partie d'une collection de roches de la Hongrie, que l'université de Bonn a reçue de M. Zipser. Je ne puis malheureusement pas indiquer le point précis où cet échantillon a été détaché; sur l'étiquette on lit simplement: Somos Ujfalu. M. le professeur Szabo', de Pesth, auquel j'avais demandé de m'éclairer à ce sujet, a eu la bonté de me communiquer des matériaux et des renseignements, qui apprennent que l'échantillon en question ne représente pas la variété normale du trachyte de la localité d'où il provient. La roche la plus abondante est un trachyte dioritique vert foncé, renfermant çà et là des grenats rouges, qui atteignent assez souvent le volume d'une petite noisette. Même par l'examen microscopique, on ne découvre pas de quartz dans cette roche. Le feldspath est en majeure partie un clinoclase à stries lamellaires; mais fréquemment les cristaux consistent en agrégats microlithiques polysynthétiques, qui sont tellement obscurcis à l'intérieur par des matières étrangères, que la détermination devient incertaine, et que même une analyse chimique séparée, en supposant qu'on pût l'exécuter sur des

<sup>1)</sup> Voir Beudant, Voyage min. et geol., t. II, p. 39.

échantillons à gros grains, n'aurait qu'une valeur très problématique. Beaucoup de cristaux ne se montrent transparents et purs que dans une étroite zone extérieure, tandis que d'autres au contraire sont limpides au centre et troublés vers la périphérie; circonstances qui, l'une et l'autre, s'observent fréquemment chez les feldspaths des roches dioritiques. La hornblende, dans l'échantillon réduit en lame mince, est d'un vert olive; elle présente ordinairement des contours rectilignes réguliers et, sur la section transversale, les lignes de clivage habituelles. Souvent, toutefois, les cristaux sont des agrégats polysynthétiques, qui renferment beaucoup de fer magnétique et de microlithes clairs, et qui à l'extérieur sont toujours entourés d'une croûte de petits grains noirs. Cette abondance du fer magnétique, en grains adhérents et inclus, est, comme l'on sait, une circonstance très ordinaire, aussi bien dans la hornblende des diorites que dans l'augite des roches basaltiques. Il n'est pas nécessaire, pour l'expliquer, d'attribuer à la hornblende une attraction cristalline spécifique sur le fer oxydulé; seulement, il paraît que sous le rapport chimique la séparation de ce corps est en connexion étroite avec la formation du silicate, de sorte que la production d'un de ces minémux détermine celle de l'autre, et que par suite ils se réunissent facilement en un agrégat commun. Assez souvent on distingue dans la pâte des agrégats irréguliers, formés de microlithes blancs et verts agglomérés avec du fer magnétique et de la matière felsitique. Quant à la pâte même, elle présente un développement presque entièrement cristallin, avec peu de matière felsitique interstitielle. Dans cette roche principale on ne reconnaît ni disposition fluidale ni altération mécanique des éléments. Outre les grands cristaux de grenat (les petits grenats microscopiques sont très rares), on doit encore mentionner la pyrite parmi les éléments accessoires. Le mica est étranger à la masse principale; toutefois, au voisinage du basalte de Somoskö, la roche renferme des lamelles d'un mica magnésien foncé à éclat métallique. Dans l'échantillon de cette localité qui m'a été envoyé par M. le professeur Szabo', la composition et la structure étaient du reste

tout à fait les mêmes que dans la roche principale, laquelle, abstraction faite des grenats, constitue, comme on voit, un diorite trachytique normal. L'échantillon de la collection de Bonn provient-il maintenant d'une masse étrangère, traversant cette roche sous forme de filon, ou bien a-t-il été pris peut-être au voisinage immédiat du basalte? C'est là une question à laquelle je ne puis répondre. En tout cas, il diffère de la roche qui vient d'être décrite par des particularités remarquables.

Sa couleur générale est noirâtre, et non gris-verdâtre. Dans une pâte porphyroïde foncée, à cassure esquilleuse, on voit des grains clairs et limpides de clinoclase, des aiguilles fibreuses noirâtres de hornblende, et, çà et là, des lamelles assez nombreuses de mica, larges de plusieurs millimètres, foncées, ayant la couleur et l'éclat du tombac. Le grenat y est plus abondant que dans la roche principale, mais en grains plus petits, de la grosseur d'une tête d'épingle. Il n'est pas rare de trouver en outre, en grains de la même grosseur, de la cordiérite, qui nonseulement est parfaitement caractérisée par son pléochroïsme dans les préparations microscopiques, mais se reconnaît aussi très bien à la loupe dans un échantillon ordinaire. La roche réduite en poudre abandonne à l'aimant une très petite quantité de fer oxydé magnétique, et j'ai trouvé aussi un petit grain de pyrite magnétique. La présence du quartz, en grains perceptibles, ne se laisse pas constater avec certitude. D'après une analyse exécutée au laboratoire de l'Ecole polytechnique de Delft, la roche contient 65 pour cent d'acide silicique, ce qui, combiné avec l'abondance du clinoclase, rend au moins probable la présence d'une certaine quantité de silice libre.

La fig. 2, pl. XIII, est une image microscopique de la roche, image dans laquelle toutefois ne figurent pas le mica, le grenat et la cordiérite, éléments relativement plus rares. Des granules d'opacite, d'une ténuité extrême, déterminent dans la pâte des dessins fluidaux; pour le reste, celle-ci se compose en majeure partie de très petits grains arrondis limpides, qui sont probablement cimentés par un magma vitreux; ordinairement, d'ailleurs, les

grains eux-mêmes ne montrent aussi qu'une action polarisante très faible. Dans des nodules clairs, qui toujours polarisent plus fortement, paraît prédominer de la silice libre. On ne peut regarder comme étant du quartz que les grains les moins volumineux, de forme tout à fait irrégulière et sans stries de polarisation lamellaire. Ces grains sont ordinairement traversés de fissures moléculaires irrégulières; ils ne renferment pas les inclusions dihexaédriques caractéristiques, mais seulement des inclusions vitreuses très petites et à contour irrégulier. J'ai aussi observé de très petites cavités à liquides, dans lesquelles la bulle mobile était bien amenée au repos par l'influence de la chaleur, mais ne disparaissait pas. Sous le rapport des inclusions vitreuses et liquides, le quartz des roches dioritiques se rapproche en général plus du quartz des granites que de celui des porphyres.

Le feldspath est en majeure partie à l'état de groupement lamellaire; quelques coupes montrent la polarisation monochromatique, mais cela ne suffit pas pour qu'on puisse y voir des cristaux simples ou de l'orthoclase. Contrairement à ce que nous avons trouvé dans la roche principale, le feldspath est ici extrêmement pur et limpide; il ne renferme que peu d'inclusions vitreuses, mais quelquefois il emprisonne des paillettes de mica ou de petites aiguilles d'amphibole. Le mica est brun foncé translucide, mais sur les bords il est entouré, de même que l'amphibole, d'opacite et de viridite; rarement les lamelles présentent un contour hexagonal régulier. La couleur de l'amphibole varie entre le jaune verdâtre et le brun rougeâtre; les cristaux foncés, tels que ceux représentés dans la figure, deviennent souvent très semblables au mica, surtout lorsque la structure fibreuse est peu accusée; toutefois, ils sont faciles à distinguer par leur dichroïsme intense. Les cristaux brunâtres d'amphibole deviennent noir verdâtre quand on tourne le dichroscope. Les grenats enveloppent dans leur masse de l'amphibole, du mica et du fer magnétique.

La disposition des éléments décèle clairement une structure fluidale, et la plupart des cristaux portent la trace d'altérations

mécaniques dues au mouvement de la masse. Sous ce rapport, il y a une différence essentielle entre la présente variété de roche et le trachyte dioritique de Somos Ujfalu décrit ci-dessus, différence qui me fait présumer, comme je l'ai déjà dit, que mes échantillons proviennent ou bien du voisinage immédiat du basalte, ou bien d'un filon subordonné dans la masse principale.

Les grains de grenat et de cordiérite sont arrondis, les feldspaths sont fracturés, leurs fragments écartés, arrondis aux angles, etc.; mais c'est surtout l'amphibole qui présente des altérations remarquables. Les fines aiguilles de ce minéral sont courbées, et en même temps à demi ou entièrement rompues; les cristaux plus grands sont brisés et disloqués, et entre les cassures apparaissent en abondance de la viridite et de l'opacite, qui au dehors se perdent dans les traînées de la pâte.

Il est impossible de regarder ici l'opacite comme composée uniquement de fer magnétique; pour cela sa quantité est beaucoup trop considérable. Elle affecte d'ailleurs des formes tout à fait irrégulières, qui paraissent constituer plutôt des lamelles que des grains, et qui se distinguent très nettement des grains réguliers du fer magnétique. La viridite se présente également en lamelles et en grains irréguliers, ordinairement arrondis.

Lorsqu'on voit comment ces matières s'accumulent surtout aux bords et entre les surfaces de cassure des cristaux désagrégés, on est nécessairement conduit à admettre que leur formation est en relation directe avec l'altération mécanique de l'amphibole. Dans ces mêmes endroits, la présence d'un magma vitreux ne se laisse pas reconnaître; on trouve bien, entre les éléments noirs et verts, beaucoup de grains limpides et de forme irrégulière, mais ceux-ci sont fortement biréfringents, et la supposition la plus probable est qu'ils appartiennent au quartz. S'il est permis de regarder la roche en question comme une modification locale du trachyte dioritique vert, il est pourtant difficile d'attribuer sa formation, bien qu'elle ait certainement été accompagnée d'un mouvement de la masse, à un simple phénomène de liquéfaction au sens ordinaire du mot.

Les caractères d'altération sont exactement les mêmes pour le mica que pour l'amphibole, et l'un et l'autre de ces deux minéraux sont fréquemment remplacés, en tout ou en grande partie, par des agrégats granuleux d'opacite et de viridite. Quelquefois, en dépit de cette substitution, la forme originelle est encore plus ou moins conservée, mais généralement on ne trouve plus que des accumulations irrégulières, qui n'ont aucun titre au nom de pseudomorphoses (voir au bas de la figure, côté gauche). Des passages successifs permettent ensuite de reconnaître comment ces agrégats obscurs ont été peu à peu divisés et entraînés, sous forme de fines granulations, dans le mouvement de la pâte.

L'idée se présente maintenant assez naturellement, que tous les petits grains limpides dont la pâte est remplie pourraient n'être que des rudiments de cristaux véritables. Bien que cela ne me paraisse pas probable, je crois pourtant devoir rappeler à cette occasion qu'on n'est nullement autorisé à rapporter aux cristallites, sans preuve ultérieure, tous les petits éléments des roches qui sont dépourvus d'une forme déterminée. J'ai déjà fait remarquer, précédemment, qu'un cristal arrondi ou mutilé d'une manière quelconque est tout autre chose que ces productions cristallines embryonaires que nous appelons cristallites, et cette remarque, évidente pour des corps d'une certaine étendue, n'est pas moins vraie pour les particules microscopiques les plus ténues, bien que, dans ce dernier cas, une diagnose satisfaisante puisse être souvent difficile ou même impossible.

Il n'est peut-être pas inutile non plus de noter expressément que nos études sur les cristallites, bien loin de favoriser l'opinion que la solidification des cristaux dans un magma vitreux soit précédée d'un état de mollesse et de plasticité de ces corps polyédriques, tendent plutôt à faire admettre le contraire. En effet, s'il est vrai que dans les verres la formation et le maintien de grands globulites ou longulites s'expliquent par une certaine uniformité des variations du mouvement moléculaire à l'intérieur et à l'extérieur, et si par suite un passage relativement lent de l'état

liquide à l'état solide est peut-être la règle pour les corps de cette nature, — d'un autre côté, la combinaison formée ponrra difficilement conserver un état plastique lorsque, dans un liquide aqueux ou vitreux, la différence entre les mouvements moléculaires internes et externes sera assez considérable pour qu'un cristal proprement dit prenne naissance.

Quant à savoir si les cristaux en général, ou quelques-unes de leurs classes, possèdent un certain degré de flexibilité, si cette flexibilité peut être augmentée par l'influence d'un magma en fusion ignée, et dans quelle relation ces phénomènes se trouvent avec la structure microscopique des cristaux, — ce sont là des questions qui ne touchent plus le problème de la formation primitive des cristaux.

## SUR L'ERESUS ANNULATUS HAHN,

PAR

#### A. W. M. VAN HASSELT.

Dans ces dernières années j'ai eu la bonne fortune d'obtenir plusieurs Arachnides rares, dont l'existence dans notre faune avait jusqu'alors été à peine signalée ou bien était entièrement inconnue. Tels sont: Atypus Sulzeri (mas) 1), trouvė par ma femme, Pholcus phalangioides, rencontré par Mme v. V, par moi-même et par quelques autres, Thomisus qlobosus, Thomisus diadema et Sphasus variegatus (femina junior), tous pris par M. Heylaerts dans les environs de Breda. Mais, de toutes les surprises de ce genre, une. des plus grandes est celle qui m'a été faite en dernier lieu, au mois de mai de cette année, par M.A.B. van Medenbach de Rooy, d'Arnhem. Le 22 dudit mois, je reçus de lui un individu mâle vivant, très beau et très bien conservé, d'une araignée extrêmement rare et tout à fait exceptionnelle à notre latitude, individu avait capturé la veille dans les bruyères des environs de Velp. Je reconnus immédiatement qu'il appartenait au genre Eresus, dont les représentants ne se trouvent d'ordinaire que dans l'Europe méridionale, et qui est remarquable entre autres par le céphalothorax grand et sphérique (d'où le nom de "araignées à grosse

<sup>&#</sup>x27;) La femelle a aussi été trouvée récemment par M. M. C. Ver Loren.

tête"), par l'écartement considérable des petits yeux, les forts crochets des tarses, l'organe inframamillaire, etc.

Cette jolie petite araignée, que j'ai encore pu soumettre vivante en juillet dernier aux membres de la Société entomologique, et que j'aurais désiré conserver longtemps en vie, tant pour l'observer que pour pouvoir la montrer aux amateurs, a malheureusement déçu mon espoir. Bien que j'eusse arrangé l'habitation de mon araignée autant que possible conformément à ses habitudes, au fond une couche de sable, par dessus une petite motte de bruyère (Erica), et enfin une petite branche de rosier, sèche et fourchue, — elle ne tendit qu'un petit nombre de fils isolés et irréguliers, sans en arriver à tisser une toile plus ou moins apparente. Tous mes essais pour la nourrir restèrent infructueux. Elle ne fit sa proie d'aucun des insectes variés que je lui présentai. Elle ne les pourchassait même pas, mais paraissait au contraire effrayée par le contact de la plupart; aucun d'eux d'ailleurs ne s'embarrassa dans ses quelques fils isolés. Des mouches grandes et petites, ainsi que des tipules de diverses grandeurs, restèrent en apparence complétement inaperçues. Je lui cherchai alors toutes sortes d'autres petits insectes, des microlépidoptères, des coléoptères, etc., mais elle ne toucha à aucun. Des vers de farine, des lombrics ordinaires, des petits morceaux de viande crue, avec lesquels j'ai parfois reussi · à nourrir pendant quelque temps d'autres araignées, n'attirèrent nullement son attention. Enfin, j'introduisis dans le verre une couple de petites fourmis de mon jardin (Myrmica rufa, ouvrières), mais celles-là aussi furent laissées en paix, et pendant quelques jours je les vis plusieurs fois dans le voisinage immédiat de l'araignée sans que celle-ci fit mine de les poursuivre. Cette abstention me surprit d'autant plus, que le petit animal ne manquait pas en général de vivacité, mais prenait place, tantôt ici, tantôt là, — et toujours dans une position inclinée, le céphalothorax en dessous, sur l'un des fils tendus obliquement entre les bifurcations de la branche de rosier, et que plus d'une fois il absorba aussi, de la manière ordinaire, et parfois avec avidité, les gouttelettes d'eau que j'introduisais dans le flacon. Jusqu'à la fin, je vis mon araignée,

très lente dans ses mouvements, changer plusieurs fois par jour de place, mais jamais je ne lui vis faire de bonds, ce que, d'après son affinité avec les Attides, j'avais pourtant attendu. A mon grand regret, le volume de l'abdomen diminua peu à peu, sans qu'aucun autre changement, par exemple dans les couleurs, se fit remarquer. Le 22 juillet, par conséquent après qu'elle eut vécu tout juste deux mois sous mes yeux, sans aucune nourriture, je la trouvai le matin morte au fond du flacon. En la transportant immédiatement dans l'esprit-de vin, je m'aperçus qu'à l'une de de ses pattes de derrière était attachée une fourmi également morte. Ce contact était-il purement accidentel, comme je suis disposé à le croire, ou bien y avait-il eu lutte, et la fourmi avait-elle attaqué et blessé l'araignée, ou vice-versâ? C'est, naturellement, ce que je ne pus décider. Une nouvelle crainte s'empara maintenant de moi. La belle couleur rouge de l'animal allait-elle pâlir ou disparaître dans l'alcool, comme il arrive pour la plupart des araignées à couleurs vives, jaunes, vertes et rouges? Heureusement, jusqu'à ce jour, 20 décembre, cela n'a pas encore eu lieu, de sorte que ce spécimen continue à être un des plus beaux de ma collection.

La famille à laquelle ce genre appartient, celle des Eresoidae, voisine de celle des Attoidae, toutes les deux du sous-ordre des Saltigradae, n'est représentée en Europe que par un petit nombre d'espèces. Celles-ci ont été trouvées presque exclusivement dans les pays du sud, l'Espagne et le Portugal, la Turquie et la Grèce, l'Italie et la Sicile, une couple d'espèces un peu plus au nord, dans les provinces méridionales de l'Autriche, de la Hongrie et de la Bavière, et en France particulièrement aux environs de Paris. Je n'ose assurer que le genre Eresus existe en Angleterre. La Natural History of Spiders d'Albin ne le mentionne pas. Blackwall toutefois en figure une espèce (cinnabarinus) "d'après un spécimen unique du British Museum", mais tout ce qu'il en dit, c'est que: "l'Eresus est admis comme indigène dans la Grande Bretagne sur l'autorité de Leach." En Suède et en Norvège on ne paraît pas le connaître; Westring n'en parle pas dans ses Araneae Suecicae.

Il est également inconnu dans l'Allemagne septentrionale, au moins en Prusse; Ohlert (Leipzig) ne le cite pas, et le professeur Grübe, si compétent en pareille matière, le rapporte à cette série de genres d'arachnides sud-européens que j'ai signalés dans une occasion antérieure, et que, d'après lui (Verzeichniss etc. 1859, p. 19), "on ne peut plus s'attendre à rencontrer" à la latitude de Dantzig, de la Livonie et de la Courlande. Bien que Giebel, dans ses Gliederthiere, croie pouvoir affirmer que le genre Eresus, au moins l'E. cinnabarinus, "est largement répandu dans l'Europe centrale", il est donc plus généralement, et à meilleur droit, regardé comme "extrêmement rare". M. Simon, entre autres, s'exprime ainsi: "Ce genre habite surtout le bassin de la Méditerranée; il est rare partout, et ses espèces ne sont trouvées que par un petit nombre d'observateurs, surtout pendant les années chaudes" 1); et M. Grübe, de son côté (loc. cit.), dit que ne genre Eresus se montre, dans l'Allemagne du sud et en Angleterre, seulement en quelques rares représentants'.

L'espèce encore relativement la plus fréquente, est l'E. cinnaberinus ou cinnabarinus Walck. = quatuor-guttatus Hahn, qui forme en quelque sorte le type du genre. Chez cette espèce, la belle couleur rouge de cinabre ou rouge de minium de l'abdomen ne se voit pas seulement aux bords latéraux, mais aussi à la moitié postérieure du thorax, ainsi qu'aux trois paires de pattes postérieures, en raies plus au moins bien accusées, tandis que les quatre points noir foncé sur l'abdomen rouge sont entourés d'anneaux de poils blancs. Cette espèce est identifiée par Walckenaer, Blackwall et autres aranéologues, probablement à juste titre, avec E. illustris et E. puniceus de H. u. K., mais elle est aussi confondue, selon moi à tort, avec une espèce il est vrai très voisine, l'E. annulatus Hahn, à laquelle appartient mon spécimen. Cette dernière espèce, quoique du reste peu ou point différenciée par la forme, est marquée de six taches ponctiformes noires sur l'abdomen

<sup>1)</sup> Cette dernière particularité ne peut pas être appliquée à l'année ou a été trouvé mon spécimen.

(4 grandes et deux plus petites), toutes sans anneaux de poils blancs, tandis que les pattes, plus distinctement et plus largement annelées de blanc, n'ont aucun dessin rouge. Ces différences me semblent trop grandes pour qu'on puisse les considérer, avec Walckenaer, Blackwall, Doleschall et autres, comme de simples caractères de variétés, ou pour qu'on puisse se tirer d'affaire en disant, avec Walckenaer: "les deux petites taches noires et les anneaux blancs des taches manquent souvent." Je crois que Hahn est plus dans le vrai en déclarant que l'E. annulatus, constitue une espèce parfaitement distincte." Koch est également de cet avis, et il ajoute la remarque que, outre les caractères distinctifs précités entre cette espèce et l'E. cinnabarinus, il existe aussi une différence positive, bien que légère, dans la position des yeux et la longueur des pattes, différence que je ne suis toutesois pas en état de constater. L'E. annulatus paraît être au moins aussi rare que le cinnabarinus. D'après Hahn, il a été trouvé, par Schäffer et par lui, en Bavière, exclusivement dans le bassin du Danube, près de Ratisbonne, Eichstadt et Kelheim. Quant à Doleschall, après avoir mentionné que l'E. cinnabarinus se renontre aux environs de Vienne, il dit: "la variété annulatus (Koch?) ne paraît pas exister dans cette localité."

Les plus hautes latitudes auxquelles aient été trouvées en Europe les E. annulatus et cinnabarinus sont environ les suivantes:

Espagne et Portugal .	•	•	•	•	à 43°	L. N.
Grèce, Turquie et Italie	•	•	•	•	" 45°	"
Autriche et Hongrie .	•	•	•	•	" 48°	n
Bavière	•	•	•	•	<sub>n</sub> 49°	<b>7</b> 7
France (et Angleterre?)	•	•	•	•	, 51°	"
Pays-Bas (Arnhem)	•	•	•	•	" 52°	<b>77</b>

Plus loin au nord, par exemple à Dantzig (54°), en Suède (55° etc.), ces espèces d'*Eresus*, ou plutôt le genre en général, ne paraissent pas encore avoir été observées.

Amsterdam, Décembre 1871.

Postscriptum. — Dans une lettre du 21 Juin 1872, mon ami le Professeur Thorell d'Upsal m'écrit ce qui suit: "J'ai lu votre Note sur l'Eresus avec bien du plaisir; elle ne m'a pourtant pas convaincu que cette espèce est différente de l'E. cinnabarinus. En effet, je possède trois exemplaires mâles pris dans la même localité, dont deux n'ont que quatre taches sur le dos de l'abdomen, tandis que le troisième en a six. Chez ce dernier individu, les 4 taches antérieures sont entourées d'un cercle de poils blancs, presqu'aussi distinct que chez les deux autres. Dans la forme des parties sexuelles, la couleur des pattes, etc., je ne puis voir la moindre différence entre ces trois exemplaires, dont l'un me paraît être un "E. annulatus", tandis que les deux autres appartiennent à la forme "E. cinnabarinus." Donc je conclus, que le premier n'est qu'une variété du second."

# OBSERVATIONS ANATOMIQUES,

PAR

#### T. ZAAIJER.

### 1. Veines caves supérieures droite et gauche.

Le sujet de cette observation est une femme de 77 ans. L'existence de l'anomalie ne fut remarquée qu'après que les organes thoraciques eurent été extraits du corps pour l'étude pathologico-anatomique. Il y a par suite certaines particularités sur lesquelles je ne puis émettre de jugement, comme on le verra par la description.

Le cœur sut injecté et ne put par conséquent pas être étudié à l'intérieur; extérieurement, il ne présente aucun signe de maladie. Sur la préparation sèche, on reconnaît que l'aorte offre çà et là une altération athéromateuse.

La veine cave supérieure droite s'ouvre à la place ordinaire dans l'oreillette droite; à l'état de réplétion elle possède un diamètre de 1,8 cm.; elle s'étend vers le haut, entre l'aorte et le point de bifurcation de l'artère pulmonaire, sur une longueur de 5,5 cm. Je n'ai pas réussi à trouver d'abouchement de la veine azygos dans la veine cave supérieure droite.

La veine cave supérieure gauche a d'abord un diamètre de 1,1 cm.; elle s'étend devant l'artère sous-clavière gauche, croise ensuite la crosse de l'aorte, passe devant le conduit artériel oblitéré de Archives Neérlandaises, T. VII.

Botall et reçoit, précisément en face de l'artère pulmonaire gauche, la veine demi-azygos; la partie inférieure de la veine (conduit de Cuvier) a un diamètre de 1,6 cm., se dirige à gauche, en passant sous les veines pulmonaires gauches et en pénétrant dans le sillon auriculo-ventriculaire, devient tout d'un coup beaucoup plus large (2,7 cm., mesurée de haut en bas), reçoit une veine sortant du sillon longitudinal postérieur, et débouche dans l'oreillette droite.

A mon grand regret, je n'ai pu décider si la veine innominée gauche (veine jugulaire transverse) manquait ici entièrement, ou si peut-être elle était remplacée par une branche de communication très mince.

La veine demi-azygos, assez fortement développée, côtoie l'aorte gauche en arrière, et passe avec elle sur la bronche gauche, pour aller s'ouvrir, à l'endroit ci-dessus indiqué, avec une légère courbure, dans la veine cave supérieure gauche. Autant que j'ai pu m'en assurer, elle reçoit deux branches: la première, qui passe transversalement derrière la face postérieure de l'aorte, se trouve à la hauteur de la cinquième artère intercostale; je crois pouvoir la regarder comme une branche de communication avec la veine azygos. La seconde, au niveau de l'origine de la première artère intercostale, me paraît être une veine demi-azygos accessoire (veine intercostale suprême).

L'explication de l'anomalie que je viens de décrire est simple. Nous avons affaire à un arrêt de développement dans la période où les deux conduits de Cuvier, nés de la réunion de la veine jugulaire primitive avec la veine cardinale du même côté, débouchent séparément dans l'oreillette droite. D'après les recherches de Marshall et de Kölliker, la veine cave supérieure gauche disparaît dans les 3° et 4° mois de la vie embryonnaire, à l'exception de sa dernière partie, qui devient le sinus coronaire et dans laquelle s'ouvrent la grande veine coronaire et les veines postérieures du cœur. Dans le cas qui nous occupe, le développement n'est pas allé jusque là, et nous trouvons par suite, pour le cœur adulte, les conditions telles qu'elles existent, dans les cas normaux, avant le 3° mois de la vie intra-utérine.

Je dois encore attirer l'attention sur le grand développement de la veine demi-azygos, et sur la branche transversale qui se trouve au niveau de la cinquième artère intercostale et qui établissait, au moins selon toute apparence, une communication entre la veine demi-azygos et le systeme faiblement développé de la veine azygos.

# II. Anomalie dans la composition de la veine cave inférieure.

#### · (Pl. XIV.)

Tout le monde sait que les anomalies dans le cours et la ramification des veines superficielles sont relativement assez fréquentes, tandis que la composition des troncs veineux profonds, surtout celle de la veine cave inférieure, offre au contraire un remarquable degré de constance. — En 1863, l'autopsie d'un homme de 62 ans, mort subitement, donna lieu de remarquer que le rein gauche avait une grandeur plus qu'ordinaire, tandis que le rein droit paraissait manquer entièrement. Le système uropoétique ayant été extrait du corps avec les grands troncs vasculaires, on voulut bien me le céder pour en faire une étude plus spéciale.

Je m'assurai bientôt que le rein droit faisait en effet complètement défaut, et il me parut extrêmement probable qu'il n'avait jamais existé.

L'uretère droit, qui était beaucoup plus large que le gauche, montait jusqu'un peu au-dessus du point de division de l'aorte, et là se terminait par une partie tronquée et épaissie. Au même côté manquait aussi la vésicule séminale; le canal déférent avait les apparences normales.

L'examen des troncs vasculaires m'apprit ce qui suit.

L'aorte et la veine cave sont entre elles dans les relations normales; la division de l'aorte se fait aussi à la place ordinaire.

La veine cave inférieure naît, à la hauteur normale, de la réunion de deux branches, qui présentent les particularités suivantes.

La branche gauche (veine iliaque commune gauche) descend au devant de l'artère iliaque commune droite, se place bientôt au côté interne de l'artère iliaque commune gauche, et reçoit plus loin la veine iliaque externe et la veine hypogastrique. Un peu avant de s'ouvrir dans le tronc de la veine cave, elle reçoit une branche transversale, qui passe devant l'artère iliaque commune gauche et se réunit bientôt avec une autre branche, laquelle naît de la veine iliaque commune gauche, passe derrière l'artère correspondante, monte à gauche de l'aorte, à une distance de 1 à 1,5 cm., et débouche finalement dans la veine rénale gauche. De cette manière il se forme donc une ouverture triangulaire, qui est traversée en quelque sorte par l'artère iliaque commune.

La branche droite (veine iliaque commune droite) s'étend d'abord au côté externe de l'artère correspondante, mais bientôt elle se place derrière ce vaisseau et se met alors, par une branche transversale, en communication avec une veine qui débouche dans la branche gauche sus-décrite de la veine cave et ne peut être regardée que comme la veine hypogastrique droite. De cette manière il se forme une ouverture plus arrondie, qui laisse passer l'artère iliaque commune droite.

Parmi les faits qui se rattachent à l'absence du rein droit, je citerai les suivants. La veine rénale manque à ce côté. La veine spermatique interne reçoit une couple de petites branches qui proviennent de l'extrémité tronquée de l'uretère. La veine surrénale droite s'ouvre directement dans le tronc de la veine cave. — La capsule surrénale droite et l'extrémité de l'uretère droit reçoivent un grand nombre de petites branches artérielles, émises par un petit tronc qui naît de l'aorte.

Les particularités qui dans la pièce anatomique ici décrite méritent surtout de fixer l'attention sont:

- 1º. la branche veineuse qui se dirige parallèlement à l'aorte et établit une communication entre la veine iliaque commune gauche et la veine rénale gauche;
- 2º. la branche transversale qui relie la veine iliaque commune gauche et la veine dont il vient d'être question;

- 3°. la situation anormale de la veine iliaque commune gauche, qui se trouve au côté antérieur de l'artère iliaque commune droite;
- 4°. la relation entre la veine hypogastrique droite et la veine iliaque commune gauche; il résulte en effet clairement de l'étude anatomique, que la plus grande partie du sang apporté par la première de ces veines doit avoir continué son chemin par la seconde.

L'histoire du développement du système veineux rend un compte satisfaisant des particularités mentionnées en 1° et 2°. En effet, la branche dont il est question en 1° n'est autre chose que la veine cardinale gauche élargie, tandis que la branche de communication transversale doit être considérée comme faisant partie d'une des petites branches qui répondent aux veines lombaires.

La veine cardinale gauche est quelquesois encore plus élargie que dans le cas actuel; cela peut même aller au point que la veine cave a l'air d'être double dans sa partie inférieure; — la branche gauche, toutesois, répond alors à la veine cardinale 1).

Quant à l'explication des anomalies rappelées en 3° et 4°, l'histoire du développement ne nous fournit aucune lumière. Nous devons donc admettre que dès les premières périodes de l'évolution il y a eu ici des relations anomales, sur lesquelles il convient sans doute de garder un silence prudent.

III. Muscle radio-carpo-métacarpien (m. fléchisseur radial court de la main).

(Pl. XV, fig. 1.)

Pendant l'hiver de 1866/67, je trouvai au bras gauche d'une femme adulte un muscle surnuméraire, dont j'ignorais à cette

<sup>1)</sup> Dans le cabinet d'anatomie de Leyde il existe un exemple de cette anomalie. — Pour la littérature du sujet je renvoie à Henle, Handbuch der systematischen Anatomie des Menschen, t. III, sect. 1, ρ. 385 et 386.

époque que l'observation eût déjà été faite par d'autres. Voici d'abord la description du muscle, tel que je l'ai trouvé.

Il est distinctement penniforme; son insertion au côté antérieur du radius commence à 2 centim. au-dessus de l'extrémité inférieure de cet os et s'étend vers le haut sur une longueur de 7 centim.; dans sa partie inférieure il est uni sur une longueur de 1 centim. avec le muscle pronateur carré, mais dans tout le reste de leur étendue ccs deux muscles se laissent isoler complétement l'un de l'autre. Au niveau de la première rangée des os du carpe le muscle se transforme en un tendon, qui se divise en trois parties disposées de la manière suivante. Le premier faisceau s'unit au ligament annulaire antérieur du carpe, le second s'attache au trapèze; entre ces deux faisceaux, qui sont assez minces, passe le tendon du muscle fléchisseur radial long de la main. La troisième partie recouvre le tendon qui vient d'être nommé, traverse ave lui la gouttière du trapèze et peut en être isolée sur toute la longueur. Au niveau des articulations carpo-métacarpiennes ce faisceau tendineux s'aplatit, devient très large et se fixe à la base des 2e, 3e et 4e os du métacarpe, pour la plus grande partie toutesois au 2<sup>e</sup>. — Les autres muscles ne présentaient, autant que j'ai pu voir, aucune déviation. N'ayant pas eu à ma disposition le bras droit du même cadavre, je n'ai pu examiner si à ce côté le muscle anomal existait également.

M. Gruber a vu en 1854, probablement le premier, un muscle semblable, et il l'a fait connaître, en 1859, avec deux autres muscles du même genre, qu'il avait observés plus tard 1).

<sup>&#</sup>x27;) Ueber den Musculus radio-carpeus und Musculus cubito-carpeus (zwei neue supernumeräre Armmuskeln), von Dr. Med. et Chir. Wenzel Gruber; dans Buletin de la classe physico-mathématique de l'Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg, t. XVII, p. 439 etc. Antérieurement (Bull. de la Soc. anal. de Paris, ann. 26, 1851. Bull. 11, n°. 30, p. 375), M. Fano avait décrit un muscle qui a beaucoup d'analogie avec le m. radio-carpien de M. Gruber. A mon grand regret, cette observation n'a pas passé sous mes yeux. Si le muscle de Fano est réellement une des variétés qui sont devenues plus généralement connues par suite du travail de M. Gruber, la priorité de la découverte ne pourra plus être attribuée à ce dernier savant.

Dans une notice consacrée à ce travail de Gruber, M. Theile 1) a décrit un muscle analogue, auquel il a donné le nom de sexor carpi radialis brevis s. inserior. Ensuite, M. Luschka 2) à mentionné qu'il avait rencontré en deux occasions un muscle "tout à fait analogue" à ceux décrits par M. Gruber.

M. John Wood <sup>3</sup>) a aussi publié quelques observations du m. flexor carpi radialis brevis s. profundus, et il cite en même temps une observation du même genre, faite par M. Norton. M. Wood croyait que ce muscle n'avait pas été signalé jusqu'alors; du moins il dit: "Mais je n'ai pu découvrir, dans aucun des ouvrages anatomiques, anglais, français ou allemands, qu'il m'a été possible de consulter, une mention quelconque d'un muscle distinct, analogue à celui dont il est ici question."

Cette déclaration lui a valu des reproches très viss de la part de M. Gruber, qui, dans un mémoire subséquent 4), a encore mis au jour plusieurs observations originales recueillies depuis son premier travail.

D'autres observations, je n'en connais pas. Mais celles qu'on possède suffisent pour montrer que l'anomalie n'est pas extrêmement rare, quelle offre trois variétés, suivant que le muscle s'insère au carpe, au métacarpe, ou à tous les deux à la fois (m. radio-carpien, m. radio-métacarpien, m. radio-carpo-métacarpien), et que la première de ces variétés se rencontre le plus fréquemment.

L'action du muscle sera naturellement un peu modifiée suivant les points d'insertion; mais elle devra consister essentiellement

<sup>1)</sup> Schmidt's Jahrbücher der Medicin, t. CIV, Leipzig, 1859, p. 155.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) H. von Luschka, Die Anatomie der Glieder des Menschen, t. III, sect. 1, Tubingen, 1865, p. 177.

<sup>\*)</sup> On human muscular variations and their relation to comparitive Anatomy (Journal of Anatomy and Physiology, no. 1, Novembre 1866, p. 55 etc., fig. 6).

<sup>\*)</sup> Ueber die varietäten des Musculus radialis internis brevis (M. radio-carpeus et radio-carpo-metacarpeus — Gruber 1859, — M. flexor carpi radialis brevis — Wood 1866), dans Bull. de l'Acad. imp. des sciences de St. Pétersbourg, t. XII, nº. 4, 1868, p. 335—346.

dans la flexion de la main sur l'avant-bras, c'est-à-dire qu'elle secondera l'action du muscle fléchisseur radial long de la main.

IV. Anomalie de la première et de la seconde côte.

(Pl. XV, fig. 2.)

Sur le cadavre d'un homme de 43 ans j'ai observé l'anomalie suivante.

L'os de la première côte droite, qui est unie de la manière ordinaire à la colonne vertébrale, est beaucoup moins développé que celui de la côte gauche; il a, mesuré le long du bord interne, une longueur de 6 cm., montre très distinctement le sillon pour l'artère sous-clavière, et se termine en une extrémité plate et épaissie, qui est unie avec la seconde côte, comme il sera dit plus loin De l'extrémité de la côte part un cordon fibreux, allant se fixer au côté interne d'une apophyse-conique, qui se détache de la face latérale du manubrium sterni et offre, mesurée du bord inférieur de l'incisure claviculaire, une longueur de 2 cm. Cette apophyse est formée en majeure partie de substance osseuse, en continuité parfaite avec la substance du manubrium sterni. Au côté supérieur et surtout au côté inférieur, elle est cartilagineuse. Le cordon dont il a été parlé possède aux extrémités une largeur de 0,4 cm.; il est long de 3,5 cm.

Au côté gauche, la première côte et le cartilage sont tout à fait normaux.

La seconde côte est au côté droit plus large qu'au côté gauche; près de la jonction avec le cartilage, la largeur est à droite 1,7 cm., à gauche 1,3 cm.

L'extrémité de la première côte droite a contracté une union mobile (par une hémiarthrose?) avec la partie sous-jacente de la seconde côte. Cette union s'établit de la manière suivante. Du bord supérieur de la seconde côte naît par une large base une pièce osseuse, qui se rétrécit un peu vers le haut. Entre cette saillie osseuse, qui à son extrémité supérieure possède encore un

diamètre de 2,2 cm., et la sace insérieure de l'extrémité de la première côte, on voit une couche de cartilage, qui a, tant au côté antérieur qu'au côté postérieur, une épaisseur de 0,5 à 0,6 cm.

Le manubrium sterni est distinctement asymétrique. La partie supérieure droite est plus fortement développée que la partie correspondante du côté gauche. Au premier aspect, la première côte droite fait l'effet d'une côte cervicale, telle, par exemple, que celle dont Halbertsma a donné la figure et la description 1).

Au sujet des muscles restés adhérents à la pièce anatomique, je puis communiquer les détails suivants.

Le muscle scalène antérieur droit s'insérait à l'extrèmité de la première côte. Le premier espace intercostal droit était divisé en deux parties par la connexion établie entre la première et la seconde côte. Dans la partie antérieure, les muscles intercostaux externes et internes s'attachaient par en haut au faisceau fibreux qui a été dècrit ci-dessus; les muscles intercostaux externes pouvaient être suivis, sous forme de bandes tendineuses, sur le côté externe de l'assemblage entre les deux premières côtes. Dans la partie postérieure de l'espace intercostal en question, les muscles ne présentaient rien d'anormal.

Les observations qui ont été publiées sur un développement imparfait de la première côte, analogue à celui dont je viens de donner la description, ne sont, à ma connaissance, qu'au nombre de trois.

La première -- au moins peut-on la placer ici d'après l'interprétation la plus probable du fait — est de M. Struthers 2); elle

<sup>1)</sup> Over de verhouding der ondersleutelbeens-slagader tot toevallig aanwezige halsribben bij den mensch. (Versl. en Med. der Koninkl. Akad. van Wetensch., t. VI, p, 247—258. — Archiv f. die Holl. Beitr., t. I, p. 47.)

<sup>&#</sup>x27;) L'observation se trouve dans: Monthly Journal. Oct. 1853, p. 292, et Anatomical and physiological observations, part. I, Edimbourg, 1854, p. 119; elle est mentionnée par Henle, Knochenlehre, p. 64, et par Aeby (v. plus loin). — Hyrtl pense qu'il ne s'agit pas ici d'anomalies de la première côte, mais de côtes cervicales. (Handbuch der topograph. Anat. 4e éd., t. I, p. 507, et Lehrbuch der Anat. des Menschen, 8e éd., p. 316). — Luschka (Die Halsrippen und die Ossa suprusternalia des Menschen) dit à la fin de la description d'une côte cervicale:

se rapporte à une première côte imparfaitement formée, dont la partie postérieure seule était ossifiée, tandis que la partie antérieure, la plus grande, était ligamenteuse.

La seconde observation appartient à M. Luschka 1); je donne ici, en abrégé sa propre description: "dans un squelette, provenant d'un homme de 45 ans, le cartilage de la première côte manque entièrement, aux deux côtés. La côte ne s'étend donc pas jusqu'au sternum, mais se trouve, par une extrémité arrondie et recouverte inférieurement de cartilage, en connexion articulaire avec une saillie courte et plate, qui s'élève du bord interne de la deuxième côte et qui est également recouverte de cartilage. L'os costal est mal développé, étroit et long seulement de 7 cm., de sorte qu'il ressemble beaucoup à une côte cervicale. Sous le rapport de l'union avec la première vertèbre dorsale, comme sous celui du nombre et de l'aspect des vertébres cervicales, on n'observe aucune déviation."

La troisième et dernière observation, due à M. Aeby <sup>2</sup>), est venue à ma connaissance au moment même où j'étudiais l'anomalie dont il a été rendu compte plus haut.

Le cas fut observé au côté droit, chez une jeune fille de 17 ans, qui était très distinctement microcéphale, mais présentait du reste une conformation normale. Le cartilage de la première côte était en grande partie remplacé par un faisceau fibreux. Les extrémités antérieures de la première et de la seconde côte étaient solidement unies entre elles par un large pont osseux. De la face de côté du manubrium sterni partait une saillie cartilagineuse,

<sup>&</sup>quot;l'analogie la plus frappante existe entre cette côte cervicale, observée par moi, et une formation trouvée par M. J. Struthers chez un homme de 24 ans, mais désignée par lui comme "première côte rudimentaire." — Je ne puis émettre aucune opinion à ce sujet, attendu que je n'ai pas eu l'occasion de consulter l'observation de M. Struthers.

<sup>1)</sup> H. Luschka, Die Anatomie der Brust des Menschen, Tübingen, 1863, p. 118.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Seltene Rippen-anomalie des Menschen, par Chr. Aeby, dans: Archiv für Anatomie, Physiologie und wissenschaftliche Medicin, von Reichert und Du Bois-Reymond, année 1868, p. 68.

qui s'étendait vers le bas jusqu'à la jonction du deuxième cartilage costal avec le sternum; à cette saillie était fixé le saisceau sibreux qui tenait la place du cartilage de la première côte. Le manubrium sterni était asymétrique, comme dans mon observation.

Le cartilage de la deuxième côte mesurait en longueur 2,5 cm. de plus que la dimension ordinaire, naturellement aux dépens de la longueur de la côte elle-même. Les muscles intercostaux externes passaient, sous forme aponévrotique, sur la face externe du pont osseux qui reliait les deux côtes.

Le cas décrit par moi réunit donc en quelque sorte les particularités des observations de M. Struthers et de M. Luschka. Dans la première, en effet, la partie antérieure de la côte était remplacée par un faisceau fibreux; dans la seconde, les deux premières côtes avaient contracté une union mobile. L'une et l'autre particularité se voient dans le cas soumis à mon étude. Dans l'observation de M. Aeby, c'est surtout le peu de développement en longueur de l'os de la deuxième côte qui mérite de fixer l'attention.

#### EXPLICATION DES PLANCHES.

#### PLANCHE XIV.

La pièce est figurée à la moitié de la grandeur naturelle. Pour ne pas agrandir inutilement la figure par l'adjonction de la vessie, on a supposé coupés les deux uretères. L'uretère droit est manifestement plus large que le gauche.

#### PLANCHE XV.

#### Figure 1.

La figure représente la pièce aux  $\frac{2}{3}$  de la grandeur naturelle; le ligament transverse du carpe est enlevé pour laisser voir la disposition des tendons.

a. Tendon coupé du muscle fléchissenr radial long de la main.

#### Figure 2.

Elle est également aux 3/3 de la grandeur naturelle. Les vertèbres et les côtes gauches sont imprimées sans couleur, pour mieux faire ressortir l'anomalie.

# OBSERVATION DE LA COPULATION

### CHEZ L'UNE DES PLUS PETITES ESPÈCES D'ARAIGNÉES

(Micryphantes s. Erigone rurestris C. Koch),

PAR

#### A. W. M. VAN HASSELT.

Dans le Tijdschrist voor Entomologie, 2e série, t. VII, p. 27 du "Rapport", M. Ritsema a fait part d'une observation concernant le coît des araignées. En se promenant aux environs de Harlem, il avait rencontré, entre la mousse d'un versant des dunes, un couple de Micryphantes inaequalis C. Koch (= Erigone elongata Reuss) se livrant en pleine liberté à cet acte toujours intéressant pour le naturaliste, et il avait pu l'épier, la loupe à la main, pendant plus d'une demi-heure.

Bien que, par sa Note succincte, notre habile confrère ne fasse que confirmer les particularités déjà connues de la copulation des araignées, son observation, décrite d'une manière très exacte, ne manque pourtant pas d'importance, en ce sens qu'elle est, à ma connaissance, la première et la seule qui ait été faite chez cette espèce d'une taille si petite. Du moins, je n'ai rien pu trouver qui s'y rapporte dans les ouvrages de Walckenaer 1), de Hahn et Koch, de Blackwall, de Westring, de Menge, d'Ohlert, de Simon et autres arachnologues. M. le professeur Thorell a aussi

<sup>1)</sup> W. a vu la copulation chez le Dyctina, également une des araignées les plus petites.

écrit à M. Ritsema que sa communication lui paraissait, à raison de cette circonstance, des plus intéressantes. Comme il ne m'était jamais arrivé non plus d'observer l'union sexuelle chez les Micryphantides, si ce n'est très superficiellement, avant l'introduction rapide dans une boîte ou un flacon d'alcool d'un couple surpris en conjonction 1), la Note de M. R. éveilla en moi le désir d'étudier à mon tour l'acte en question. Je me proposais, le cas échéant, de disposer l'observation de manière que toute mon attention pût se concentrer sur la constatation des faits signales par M. Menge au sujet de la "masturbation préalable", qui constituerait chez les araignées mâles le prélude du coît proprement dit. Avec des animaux aussi petits, il était en effet possible, autant que nécessaire, d'emprisonner le couple dans un espace assez étroit pour que toutes leurs manœuvres pussent être surveillées de près, au moyen de la loupe. La difficulté d'observation résultant de la faible taille de ces araignées est d'ailleurs compensée, jusqu'à un certain point, par le volume relativement assez considérable de leurs organes génitaux, bien que je n'ose pas affirmer, avec M. Simon: "que c'est chez ces petites araignées, que le palpe du mâle acquiert son maximum? de développement et de complication".

Le hasard m'a servi et m'a procuré, plus tôt que je ne m'y attendais, la satisfaction de mon désir.

Le 28 août 1871, vers le soir, je trouvai près de Loosduinen, entre la mousse et l'herbe des dunes, à des endroits différents, un mâle et une femelle de Micryphantes, que je plaçai dans des boîtes séparées, parce que je n'étais pas suffisamment sûr, au premier coup d'œil, qu'ils appartinssent à la même espèce. De retour à la maison, je les reconnus pour le M. rurestris (= Erigone fuscipalpis C. Koch), et le lendemain matin je leur arrangeai une habitation spéciale, propre à en faciliter autant que possible

<sup>1)</sup> Les femelles des nombreuses espèces de Micryphantes ayant entre elles une très grande ressemblance extérieure et étant beaucoup moins bien caractérisées que les mâles, une pareille rencontre est par elle-même précieuse pour le collecteur, attendu qu'elle lui donne la certitude que les deux individus capturés appartiennent à la même espèce.

l'examen. Je pris une petite soucoupe blanche, y étendis une conche de sable des dunes, fin et blanc, et recouvris celle-ci, au centre, d'un verre de montre assez grand, mais mince et bien transparent. Dans la cage ainsi formée, j'introduisis d'abord la femelle seule, qui ne tarda pas à tendre à la partie supérieure de la calotte de verre quelques fils, sur lesquels elle prit place le dos tourné en dessous, comme ont l'habitude de le faire les Linyphiae. Après l'avoir approvisionnée de quelques gouttes d'eau et d'une couple de moucherons, les plus petits que je pus trouver, je la laissai pendant un jour seule et en repos. Le lendemain je donnai aussi accès au mâle dans sa demeure artificielle, où rien de leurs actions ne pouvait maintenant m'échapper.

A peine le mâle eut-il arpenté quelques fois, en long et en large, sa prison de verre, que je remarquai chez lui et aussi, bien qu'i un moindre degré, chez la femelle, les mouvements vibratoirs des pattes antérieures, tels qu'on les voit très fréquemment chez les araignées, lorsque les deux sexes, animés de certaines idées, se rencontrent et se reconnaissent. Le mâle montrait en outre de temps en temps des mouvements particuliers de l'abdomen, qu'il fléchissait en quelque sorte en avant et en dessous, sans toute-fois toucher cette partie ni avec les palpes, ni avec les pattes, et sans rester à une seule et même place, ni porter les palpes vers cette place.

Néanmoins, aucun rapprochement n'eut lieu; deux on trois tentatives directes, risquées par le mâle, furent chaque fois repoussées par la femelle. Pendant tout ce jour et pendant le suivant j'observai par intervalles, et à plusieurs reprises je trouvai le mâle occupé, avec une certaine ardeur, à se nettoyer les pattes de devant et surtout les palpes, en les faisant passer de la manière ordinaire entre les crochets des mandibules; mais, malgré toute la patience avec laquelle je le surveillai, durant des heures entières, puis-je dire, je ne lui vis exécuter absolument aucune autre manœuvre, soit pour fabriquer lui-même quelque toile, soit pour expulser une goutte de sperme sur les fils déjà existants; pas plus alors qu'antérieurement, je n'ai pu découvrir, avec une loupe

d'un excellent grossissement, la moindre trace de ce liquide, ni sur les fils, qui étaient d'une ténuité extrême et d'une blancheur parfaite, ni à la surface du verre. Plusieurs fois je fus encore témoin de rencontres entre les deux sexes, mais à chacune d'elles, sans exception, le mâle fut chassé avec fureur, de sorte que je commençais déjà à craindre de m'être trompé et d'avoir réuni deux individus d'espèce différente.

Le 1er septembre, vers 6 heures du matin, amené par hasard à visiter en passant mes conjoints douteux, je les trouvai pour ainsi dire confondus ensemble. Ma première pensée fut que le mâle — comme il arrive si souvent dans le monde des araignées était enfin devenu la victime de ses poursuites indiscrètes; mais ayant pris, moitié à contre-cœur, ma loupe à la main, je constatai, à ma grande satisfaction, que le couple était engagé dans un cort actif. En même temps je remarquai, à quelques millimètres de distance, un très petit cocon blanc, rond et plat, dans lequel se laissaient apercevoir par transparence une dizaine d'ovules d'un jaune pâle 1). Maintenant la chose me devint claire. La femelle n'avait repoussé les caresses du mâle que parce qu'elle se trouvait dans un état de "grossesse avancée"; aussitôt après sa délivrance, elle avait subi, peut-être malgré elle, -- car dans cette espèce la femelle ne surpasse pas le mâle en force, — les embrassements de son compagnon.

Quant à l'acte même de la copulation, la manière dont il s'accomplit était tout à fait analogue à ce qui a été décrit par divers observateurs pour des araignées plus ou moins grandes, et tout récemment par M. Ritsema pour cette très petite espèce, et à ce que j'avais moi-même constaté plus d'une fois chez les Epeira, les Tetragnatha, les Tegenaria, les Linyphia, les Amaurobius, les Dysdera et quelques autres genres. Ce qui me frappa surtout, moi

<sup>1)</sup> Jamais, jusqu'alors, je n'avais rencontré de cocon d'une espèce de Micryphantes; ils échappent en effet très facilement à la vue par leur peu de volume; les œufs sont si petits que les dix dont il est ici question n'atteignent pas même ensemble la grandeur de l'œuf unique d'Epeira diadema, que j'ai placé à côté d'eux, pour servir de point de comparaison, dans le petit flacon où je les conserve.

aussi, ce fut la netteté avec laquelle on distinguait encore, chez cette chétive araignée (d'à peine deux millimètres de longueur!), le phénomène ordinaire de dilatation et de resserrement graduels de la vésicule blanche et en apparence élastique, qui apparaît chaque fois au dehors du palpe mâle en action, à la partie inférieure et latérale de son bouton terminal. L'attitude seule du couple offrait quelque chose de particulier. Les deux individus étaient en effet placés le dos tourné en dessous et la face ventrale regardant le segment supérieur du verre de montre. En dépit de cette singulière posture, — où le vertex du mâle reposait contre le sternum de la femelle, — le premier, tournant ses palpes en dessous et de côté, savait comme d'ordinaire atteindre très exactement, tour à tour avec celui de droite et avec celui de gauche, la vulve de la femelle. Je crois aussi avoir vu que l'épigyne 1) placé audevant de la vulve, et qui dans cette espèce est assez saillant, relevait un peu à chaque approche ou contact du palpe mâle, afin de faciliter l'introduction de cet organe.

Dans la petite observation dont je viens de rendre compte, deux points ont surtout attiré mon attention:

1º. Que je n'ai de nouveau pas découvert la moindre preuve de "l'acte préalable" de masturbation, qui, d'après la théorie du "transport" ou des "cuillerons" du célèbre arachnologue Menge (théorie confirmée seulement, à ma connaissance, par M. Ausserer), aurait lieu dans le coït des araignées. Chez les Micryphantes, au moins chez l'espèce dont il s'agit ici, cet "acte" ne parait pas se produire.

Lorsqu'on considère que non-seulement M. Menge décrit cet acte dans tous ses détails chez quelques espèces de Linyphia, de Lycosa, etc., mais que pour deux espèces d'Agalena il le rend en quelque sorte visible, en figurant, dans la IVe Section de ses Preussische Spinnen, l'assemblage spécial de fils sur lequel le sperme est pro-

<sup>1)</sup> M. Menge nomme cette partie ,.der Nagel von dass Schloss''! J'aimerais mieux la comparer au clitoris, que de lui appliquer une dénomination si peu anatomique.

visoirement déposé; lorsqu'on considère, dis-je, ces affirmations si catégoriques, on est bien forcé de le croire.

Mais, d'un autre côté, après mes anciennes observations et surtout après ma nouvelle étude du sujet, je reste convaincu que cet acte n'est pas, à beaucoup près, général. A. mon avis, M. Menge n'a pas encore fourni des preuves suffisantes, sur lesquelles on puisse édifier une théorie générale de la copulation chez cet ordre d'animaux. Et ç'est là pourtant ce qu'il semble faire, ne fût-ce qu'en donnant à une des principales parties extérieures des palpes mâles, partout et toujours, le nom de "transporteur".

2º. Que les araignées femelles, — quelle que soit souvent leur méchanceté, — sont parfois aussi accusées à tort de mauvais desseins envers les mâles. Nombre de fois j'ai vu comment ces derniers, avec la plus grossière indiscrétion et avec une opiniâtreté sourde à toutes les admonitions, importunaient des femelles évidemment déjà fécondées, et comment celles-ci se bornaient d'abord à les chasser, jusqu'à ce qu'enfin, poussées à bout, elles se sentissent en quelque sorte contraintes de frapper leurs poursuivants malavisés; — tout comme on peut voir quelquefois dans nos rues une chienne pleine chasser à coups de dent furieux les chiens en chaleur qui se mettent à ses trousses. Une preuve péremptoire que les choses doivent souvent se passer ainsi m'a été fournie par le ménage de mes deux Micryphantes. La femelle ne se fâcha et ne résista aux sollicitations du mâle, qu'aussi longtemps qu'elle se sentit, par suite de son état de gestation, incapable d'y répondre. Dès que, après la construction du cocon, elle se vit dans des conditions plus favorables, elle se prêta à ses désirs.

AMSTERDAM, 10 Juin 1872.

# SUR L'ACIDE HEPTYLIQUE NORMAL,

PAR

#### A. P. N. FRANCHIMONT.

J'ai publié dernièrement dans ces Archives, en commun avec M. Th. Zincke, des recherches sur un acide gras à six atomes de carbone 1), et ensuite sur un acide gras à neuf atomes de carbone<sup>2</sup>); l'un et l'autre de ces acides avaient été obtenus au moyen des alcools contenus dans l'huile essentielle des fruits d'Heracleum, et, ainsi que nous l'avons montré, il existe des raisons suffisantes pour les regarder comme les acides normaux. Déjà antérieurement, l'acide octylique avait été étudié et décrit par M. Zincke, et les termes inférieurs de la série par MM. Lieben et Rossi et par M. Linnemann, de sorte que les acides gras normaux à quatre, cinq, six, huit et neuf atomes de carbone étaient connus et assez bien caractérisés. Le seul terme qui manquâit encore pour ainsi dire à cette série était l'acide heptylique normal, au sujet duquel on ne possédait qu'une courte indication de M. Schorlemmer. J'ai pensé qu'il y aurait de l'intérêt à combler cette lacune, et en conséquence j'ai préparé synthétiquement l'acide en question, au moyen de l'alcool hexylique normal. Le fait que mes déterminations des points d'ébullition de deux acides caproïques concordaient d'une manière satisfaisante avcc celles de MM. Lieben et Rossi, me donnait tout lieu de croire que nos observations seraient comparables entres elles, circonstance qui ne se réalise pas toujours dans les travaux des chimistes, et dont le défaut

<sup>1)</sup> Arch. néerl., T. VII, p. 239,

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) *Ibid.*, p. 359.

me paraît être une des causes principales de la confusion qui règne sur certains points. J'étais en outre poussé à entreprendre ce travail par l'espoir que la connaissances des points d'ébullition de quelques acides gras, placés immédiatement à la suite l'un de l'autre et pouvant être considérés comme acides normaux, conduirait à découvrir une certaine régularité dans l'accroissement successif de ces points d'ébullition. Sous ce rapport, toutefois, mon attente a été déçue, comme on a déjà pu le voir dans la communication précédente, où se trouve un tableau contenant les points d'ébullition tant de l'acide qui va être décrit que de son éther éthylique.

Un acide à sept atomes de carbone n'est, en lui-même, rien de nouveau, car des l'année 1841 Tilley a obtenu un pareil acide, qu'il a décrit sous le nom d'acide ænanthylique 1). Il regardait toutefois comme assez probable que son acide était indentique avec celui que Laurent avait préparé à l'état impur, en 1837, par la réaction de l'acide nitrique sur l'acide stéarique, et auquel avait donné le nom d'acide azoleique. Laurent ce chimiste lui-même déclare n'être rien moins que certain de la pureté de l'acide, attendu qu'il se décomposait pendant la distillation, de même que son éther, obtenu en le traitant par l'acide sulfurique et l'alcool. L'auteur saponifia de nouveau cet éther avec une dissolution alcoolique de potasse, et décomposa le sel potassique au moyen de l'acide chlorhydrique; l'acide gras mis en liberté fut lavé et séché, puis soumis à l'analyse, ce qui donna une composition à laquelle manquait 1 p.c. de carbone pour pouvoir être représentée par la formule empirique C, H, O2. En dépit de ce fait, et probablement par suite de la remarque ci-dessus rapportée de Tilley, Laurent est cité, dans la plupart des Traités de chimie, comme l'auteur de la découverte de l'acide oenanthylique.

Quant à Tilley, il obtint son acide oenanthylique en oxydant l'huile de ricin par l'acide nitrique; il le distilla avec de l'eau et le sécha au moyen de l'acide phosphorique anhydre. Ainsi préparé, l'acide posséde, d'après l'auteur, une odeur aromatique spéciale et une saveur piquante et stimulante. Il commence à

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. und Pharm., t. XXXIX, p. 160.

bouillir vers 148°, mais lorsqu'on le maintient longtemps à cette température, il se met tout d'un coup à noircir et se décompose complétement, de sorte qu'il ne peut être distillé à lui seul. Traité par l'alcool et l'acide chlorhydrique, il donna l'éther éthylique, qui fut distillé sur le chlorure de calcium dans un courant d'acide carbonique; cet éther, placé dans un mélange réfrigérant, devenait solide et cristallin. Le sel argentique, préparé par double décomposition au moyen du sel ammonique, était un précipité blanc, floconneux. En faisant bouillir une dissolution alcoolique de l'acide avec du carbonate de baryum, Tilley obtint le sel barytique, qui cristallisait en écailles nacrées. Plus tard 1), il l'a décrit comme formant des lamelles lancéolées, tantôt épaisses et dures, tantôt groupées en végétations soyeuses. Les autres sels qu'il a fait connaître sont les suivants: le sel potassique, obtenu au moyen de l'acide et du carbonate de potasse, et qui ne cristallisait pas, mais donnait à l'évaporation une gelée blanche, transparente; le sel de cuivre, préparé en abandonnant à lui-même un mélange d'acétate de cuivre dissous et d'acide oenanthylique, mélange d'où le sel se séparait, au bout de quelque temps, en belles aiguilles vertes, d'un éclat soyeux; enfin le sel de plomb, obtenu par la double décomposition du sel alcalin et de l'acétate de plomb, et qui est décrit comme une poudre jaune citron, insoluble dans l'eau et légèrement soluble dans l'alcool bouillant, d'où, par le refroidissement, le sel se dépose en petites écailles.

Beaucoup d'autres chimistes (tels que Bussy, Schneider, Anzbucher, Redtenbacher, Brazier et Gossleth, etc.) font encore mention d'un acide gras de cette formule, obtenu soit par l'oxydation de l'huile de ricin ou de l'œnanthol qui en provient, soit par l'action de divers agents oxydants sur les acides oléique, margarique, stéarique etc. Ordinairement, toutefois, les auteurs se bornent à dire que l'acide a été obtenu; ils n'en ont pas étudié les propriétés, peut-être parce que la quantité était trop faible. Il faut pourtant faire une exception en faveur de M. Williamson 2),

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., t. LXVII, p. 105.

a) Ann. d. Chem. u. Pharm., liXI. p. 38.

qui donne en outre de bonnes analyses. Il a préparé l'acide en chauffant l'œnanthol avec une dissolution aqueuse concentrée de potasse; ses analyses ont porté sur le sel de baryum et le sel d'argent, obtenus tous les deux par double décomposition du sel ammonique, ainsi que sur l'éther, produit directement avec l'œnanthol par l'action de l'alcool et de l'acide chlorhydrique gazeux. Il ne fait malheureusement pas connaître les points d'ébullition, et il ne signale pas non plus la propriété de l'acide de devenir solide à basse température.

Relativement au point d'ébullition, le Traité de Gmelin indique le nombre 212° comme se trouvant dans les Eléments de chimie de Strecker; mais je n'ai pu découvrir nulle part s'il est le résultat des recherches propres de ce chimiste. M. Staedeler fait la remarque (Journ. f. prakt. Chem., LXXII, p. 241, note) que l'on admet à tort le nombre 112° C. pour la température d'ébullition de l'acide ænanthique, attendu que lui-même, opérant sur un acide engendré par oxydation spontanée de l'ænanthol, et qui à 24° C possédait une densité de 0,9167, l'a vu bouillir, sous la pression barométrique de 725 mm., à la température de 118°; mais M. Kolbe, qui communique ce résultat dans son Traité de chimie, le regarde comme une faute d'impression et pense qu'on doit lire 218°.

Outre qu'il y a très peu d'accord relativement au point d'ébullition, aussi bien dans les journaux de chimie que dans les traités élémentaires, qui y ont naturellement puisé leurs indications (quelques-uns donnent 212°, d'autres 213°, 218°, 219°), il règne aussi, dans les uns comme dans les autres, une fâcheuse confusion entre les noms acide ænanthyque et acide ænanthylique, qui pourtant appartiennent à deux corps très différents; là où on ne trouve cité ni formule ni analyse, il est souvent extrêmement difficile de savoîr duquel de ces deux corps il est question.

L'acide dont MM. Frankland et Duppa font mention '), et qu'ils disent avoir la même composition que l'acide ænanthique C, H<sub>14</sub> O<sub>2</sub>, donnait un sel de baryum amorphe et savonneux. Il avait été préparé au moyen de l'iodure d'amyle, de l'éther acétique et

<sup>1)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 15. 37. - Zeitschr. f. Chem., n. sér., t. II, p. 273.

du sodium, et les deux chimistes déclarent cet acide amylacétique identique avec l'acide cenanthique dérivé de l'cenanthol, acide dont le sel de baryum cristallise, d'aprés toutes les descriptions, en lamelles nacrèes. D'autres auteurs regardent, avec raison, je pense, ces deux acides comme isomères.

Les derniers renseignements concernant un acide de cette formule empirique sont dus à M. Schorlemmer 1). Il dit avoir préparé au moyen du pétrole de Pensylvanie de l'heptane normal, et au moyen de celui-ci de l'acide heptylique normal, qui bouillait à 219°—222° et avait tous les caractères de l'acide cenanthylique obtenu (par lui-même) au moyen de l'huile de ricin, lequel bouillait à 219°—221°; l'auteur n'indique pas d'autres propriétés de ces acides. Pour compléter la comparaison, il prépara encore les deux sels de baryum, qui par le refroidissement des dissolutions chaudes se déposèrent en lamelles irisées, lesquelles formèrent peu à peu de grandes lames et de larges aiguilles; l'un et l'autre étaient anhydres. Le sel argentique de l'acide heptylique normal (dérivé de l'heptane) formait, lorsqu'il cristallisait de sa dissolution aqueuse bouillante, de petites aiguilles et de petits mamelons.

Après cet exposé succinct, je passe à la description de l'acide obtenu par moi.

## Acide heptylique C<sub>7</sub> H<sub>14</sub> O<sub>2</sub>.

Pour la préparation de cet acide je me suis servi d'iodure d'hexyle pur, obtenu par le procédé connu, en faisant agir le phosphore rouge et l'iode sur l'alcool hexylique, et purifié par des distillations fractionnées répétées. Après qu'on l'eut chauffé quelque temps au bain-marie, avec de l'alcool et un excès de cyanure de potassium, dans un matras de Wurtz fermé à la lampe, on introduisit le mélange dans un petit matras distillatoire et on distilla jusqu'à siccité. Le produit incolore et limpide, consistant en alcool et en cyanure, fut bouilli avec de la potasse jusqu'à ce que l'odeur d'ammoniaque cessât de se faire sentir; l'alcool ayant ensuite été chassé par évaporation au bain-marie,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., t. CLXI, p. 280.

le sel potassique ainsi obtenu fut décomposé par un excès d'acide sulfurique modérément étendu. La plus grande partie de l'acide heptylique se sépara sous forme de couche oléagineuse nageant sur la dissolution saline; cette couche fut enlevée, puis séchée à l'aide de l'anhydride phosphorique.

Après distillation, l'acide heptylique formait un liquide incolore, oléagineux, d'une très faible odeur de graisse, et dont le point d'ébullition, sous une pression barométrique réduite à 0° de 762,7 mm., se trouvait à 223°—224°, lorsque la colonne mercurielle du thermomètre était entièrement plongée dans la vapeur du liquide bouillant. Il se laissait distiller sans décomposition. Sa densité, à 24° C, s'élevait à 0,9212.

Cet acide est très peu soluble dans l'eau; avec l'alcool et l'éther il est miscible en toutes proportions; sous l'influence de la vapeur d'eau, il passe en entier à la distillation.

Dans un mélange de sel marin et de glace, dont la température descendait à — 18° C, l'acide se solidifia immédiatement en une masse cristalline feuilletée, qui à — 8° C. était de nouveau liquide; les phénomènes furent exactement les mêmes pour un autre acide, qut provenait de la décomposition du sel barytique pur et cristallisé. Néanmoins, je n'ose affirmer que — 8° C. soit le vrai point de fusion; des expériences assez nombreuses me donnent plutôt lieu de croire que celui-ci est encore situé une couple de degrés plus bas.

Une analyse élémentaire a conduit aux résultats suivants:

0,1641 gr. ont donné 0,3980 gr. d'acide carbonique et 0,1630 gr. d'eau, c'est-à dire en centièmes:

trouvé.	calculé.	
64,484	${f C}$	64,615
11.036	H	10.769.

Cette analyse a été exécutée avec le chromate de plomb, et à la fin de l'opération on a fait passer dans le tube de l'air ordinaire; par là s'explique suffisamment la proportion trop forte de l'hydrogène, de sorte que j'ai jugé inutile, ne voulant pas perdre trop de matière, de recommencer l'analyse.

Je mêlai maintenant l'acide avec un volume égal d'alcool absolu

et un demi-volume d'acide sulfurique concentré, chauffai le mélange pendant peu de temps au bain-marie et y ajoutai alors de l'eau; l'éther qui se sépara fut enlevé, lavé, séché sur du chlorure de calcium fondu, et finalement soumis à la distillation fractionnée.

L'éther éthylheptylique forme un liquide incolore, d'une agréable odeur de fruit. Son point d'ébullition, sous une pression réduite à 0° de 761,13 mm., est situé à 187°—188°, la colonne de mercure étant entièrement enveloppée par la vapeur. Sa pesanteur spécifique, à la température de 24° C, est de 0,874. Il distille sans décomposition et passe en entier. Maintenu pendant longtemps dans un mélange de sel marin et de glace (température — 18° C) il est resté parfaitement fluide.

Voici les résultats de l'analyse élémentaire:

0,2120 gr. ont donné 0,5303 gr. d'acide carbonique et 0,2200 gr. d'eau, d'où l'on déduit:

trouvé.		calculé.
68,220	$\mathbf{C}$	68,354
11,530	$\mathbf{H}$	11,392.

Pour repasser de nouveau à l'acide, l'éther fut saponifié avec de la potasse alcoolique, le sel potassique décomposé par l'acide sulfurique, et l'acide gras distillé dans un courant de vapeur d'eau. Le produit de la distillation se laissait séparer en deux parties: l'acide surnageant fut saturé exactement par l'ammoniaque, l'acide aqueux par le carbonate de soude; l'un et l'autre servirent à la préparation des sels.

La dissolution du sel ammonique ne peut pas être chauffée sans qu'il s'en échappe de l'ammoniaque, après quoi le résidu se coagule par le refroidissement en une masse gélatineuse opaque, qui toutefois repasse à l'état de liquide clair quand on y ajoute de l'ammoniaque en quantité suffisante pour la neutraliser.

Lorsqu'on laisse refroidir très lentement la dissolution chaude de l'heptylate sodique, le sel se dépose en prismes plats et minces, parfaitement transparents et groupés en étoiles. Si l'on fait refroidir brusquement, ou si l'on pousse l'évaporation trop loin, le liquide entier se change par le refroidiessment en une masse saponacée, qui toutefois, sous le microscope, montre encore des cristaux bien distincts.

Heptylate de baryum (C, H, 3O,) Ba. Pour le préparer, on traite l'acide par de l'eau de baryte en excès, on fait passer dans le liquide un courant d'acide carbonique, on porte à l'ébullition et on filtre à chaud; pendant le refroidissement, le sel cristallise en lamelles brillantes très minces, qui sont anhydres et fondent à 240°. Il se dissout assez bien dans l'eau, difficilement au contraire dans l'alcool absolu, d'où il cristallise par le refroidissement en très petites aiguilles. Une dissolution aqueuse saturée à froid, puis évaporée sous une cloche en présence de l'acide sulfurique, a fourni de petites tables rhombordales aiguës, assez épaisses, qui, après dessiccation à l'air, ne contenaient pas d'eau de cristallisation.

0,476 gr. de ce sel ont donné 0,282 gr. de sulfate de baryum, contenant 0,1658 gr. de baryum; par conséquent, en centièmes:

trouvé. calculé. 34,834 Ba 34,683.

Le sel barytique employé pour cette analyse avait été obtenu au moyen d'un acide à la préparation duquel avaient servi seulement les fractions d'iodure d'hexyle dont les points d'ébullition ne différaient que peu de celui de l'iodure d'hexyle pur; ce sel barytique avait en outre été purifié par la cristallisation fractionnée.

L'heptylate de calcium (C, H<sub>13</sub> O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Ca + H<sub>2</sub> O, obtenu en précipitant une dissolution de chlorure de calcium par la dissolution du sel ammonique de l'acide, et faisant cristalliser par le refroidissement de la dissolution aqueuse chaude, forme des prismes plats très minces, qui sont réunis en faisceaux et ont, après dessiccation, l'aspect de lamelles satinées. Une ébullition prolongée avec l'eau paraît décomposer le sel: une partie de l'acide se volatilise, et il se forme un mélange de combinaisons basiques. Le sel se dissout assez facilement dans l'alcool absolu bouillant, et y cristallise par le refroidissement en aiguilles fines, groupées concentriquement, et qui à l'état sec ont l'aspect d'écailles.

0,286 gr., desséchés à 160°—170°, ont perdu 0,165 gr.

0,2695 gr. de sel anhydre ont laissé après calcination 0,0505 gr. d'oxyde de calcium; par conséquent:

trouvé. calculé. 5,769 H, O 5,696 13,384 Ca 13,422.

L'heptylate de zinc  $(C_7 H_{13} O_2)_2 Zn + \frac{1}{2} H_2 O$ , préparé en précipitant le sulfate de zinc par l'heptylate ammonique, correspondait à la formule ci-jointe. Le sel est très peu soluble dans l'eau; par l'eau bouillante il paraît être décomposé, comme le sel calcique, mais beaucoup plus rapidement, de sorte qu'il est difficile de le faire cristalliser dans l'eau. Il se dissout facilement dans l'alcool absolu chaud, et cristallise par le refroidissement sous la forme de prismes réunis en groupes étoilés, et offrant, lorsqu'ils sont desséchés, l'aspect d'écailles satinées. Ce sel renferme deux molécules d'alcool, qui se perdent par la dessiccation à 80°—100°, ainsi que par l'exposition à l'air ou au-dessus de l'acide sulfurique. L'alcool bouillant exerce sur le sel une action décomposante, tout comme l'eau bouillante. La combinaison basique qui prend naissance est à peu près insoluble, tant dans l'alcool que dans l'eau. Le point de fusion du sel précipité se trouve à 91°-92° C, celui du sel anhydre obtenu par cristallisation dans l'alcool absolu et dessiccation à l'air, est situé à 131°—132° C.

0,441 gr. du sel précipité et séché sur l'acide sulfurique ont perdu, par la dessiccation à 110°, 0,012 gr.

0,367 gr. du sel cristallisé dans l'alcool absolu et séché entre du papier brouillard ont perdu 0,082 gr.

0,387 gr. du même sel, traité de la même manière, ont perdu 0,088 gr.

0,285 gr. du sel séché ont donné 0,0715 gr. d'oxyde de zinc

Heptylate de cadmium  $(C_7 H_{13} O_2)_2 Cd + \frac{1}{2} H_2 O$ . Le sel de cette composition a été obtenu, comme le sel de zinc, par la précipitation. Il n'est que très peu soluble dans l'eau, même dans l'eau bouillante; le refroidissement ne donne lieu qu'à la formation de quelques petites aiguilles, reconnaissables seulement à la loupe. Il se dissout facilement à froid dans l'alcool absolu; cette dissolution n'est pas décomposée par l'ébullition; par l'évaporation

### A. P. N. FRANCHIMONT. SUR L'ACIDE HEPTYLIQUE NORMAL. 475

spontanée il s'y forme de très jolies lamelles satinées. Point de fusion: 95°-96°.

0,786 gr. du sel précipité et séché sur l'acide sulfurique ont perdu, par la dessiccation à 80°—100° C, 0,019 gr.

0,767 de sel anhydre ont donné 0,2645 d'oxyde de cadmium.

trouvé. calculé. 2,417 H<sub>2</sub> O 2,374 30,174 Cd 30,27.

L'heptylate de plomb (C, H, O), Pb, résultat de la précipitation d'une dissolution d'acétate neutre de plomb par le sel ammoniaque, forme une poudre blanche, qui fond à 80° C. Il se dissout dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en lamelles soyeuses, longues et minces. Avec l'alcool bouillant il donne un liquide trouble, dont l'évaporation spontanée fournit de petits mamelons opaques. Après avoir été séché sur l'acide sulfurique, le précipité ne contenait plus d'eau.

0,848 gr. ont donné 0,5515 gr. de sulfate de plomb.

trouvé. calculé. 44,429 Pb 44,516.

Une autre portion du même sel fut prèparée au moyen de l'heptylate sodique, puis dissoute dans l'eau bouillante et retirée en entier par la cristallisation; les cristaux, séchés pendant une couple de jours à l'air, ne perdirent presque rien de leur poids par l'exposition prolongée à une température de 120°.

0,204 gr. de cette portion ont donné 0,1328 gr. de sulfate de plomb.

trouvé. calculé. 44,521 Pb 44,516.

L'heptylate d'argent (C, H<sub>13</sub> Ag O<sub>2</sub>), obtenu sous forme de poudre blanche, en précipitant le nitrate d'argent au moyen du sel ammonique ou du sel barytique, fut traité par l'eau bouillante. Il ne s'y dissout qu'en petite quantité, et se sépare, lors du refroidissement, sous forme de croûte à la surface du liquide; un repos prolongé donne encore naissance à quelques petits cristaux, qui sous le microscope se présentent en prismes courts et gros. Le sel est anhydre.

0,151 gr. ont laissé après calcination 0,0688 gr. d'argent.

trouvé. calculé. 45,562 Ag 45,569.

Heptylate de cuivre (C<sub>7</sub> H<sub>13</sub> O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Cu. Lorsqu'on mêle le sel ammonique avec des dissolutions de sels de cuivre, il se précipite une masse molle d'un vert-bleuâtre foncé, qui en peu d'instants, au sein de la liqueur, devient cohérente, grenue et d'une couleur plus claire. Ce sel est insoluble, même dans l'eau bouillante. Il se dissout facilement dans l'alcool absolu, et s'en sépare d'abord à l'état liquide, en gouttes, qui plus tard se solidifient et forment des groupes de prismes courts.

0,427 gr. ont laissé après calcination 0,084 gr. d'oxyde de cuivre. trouvé. calculé.

19,67 Cu 19,71.

Le sel dont je donne ici l'analyse avait été préparé au moyen de l'acétate de cuivre.

Nous avons maintenant à examiner si l'acide qui vient d'être décrit est identique avec un des acides de la même formule empirique qu'on connaissait déjà, ou bien s'il est isomère avec eux.

Si l'on compare, à cet effet, les résultats de mes recherches avec ceux que M. Tilley a fait connaître pour l'acide cenanthylique, son éther et son sel plombique, on trouve les plus grands contrastes. L'acide cenanthylique avait une odeur aromatique et ne pouvait pas être distillé sans décomposition, l'acide heptylique au contraire possède une faible odeur de graisse et se laisse bien distiller; l'éther cenanthylique était indistillable, comme l'acide, et se solidifiait dans un mélange réfrigérant, l'éther heptylique distille facilement et ne se concrète pas à — 18° C.; l'cenanthylate de plomb était une poudre jaune citron, insoluble dans l'eau, l'heptylate est un corps blanc, se séparant à l'état cristallin de sa dissolution aqueuse. En supposant que M. Tilley ait opéré sur un acide pur et que les faits indiqués soient exacts, on ne saurait donc songer à une identité entre les deux acides.

Mais la question prend un autre aspect quand on tient compte de l'affirmation ci-dessus rapportée de M. Schorlemmer, savoir, que

l'acide cenanthylique préparé par lui au moyen de l'huile de ricin avait des propriétés tout à fait semblables à celles de l'acide heptylique normal, qu'il avait également obtenu lui-même au moyen de l'heptane normal. Comme M. Schorlemmer ne cite, toutefois en fait de propriétés, que le point d'ébullition, et comme il ne paraît pas avoir préparé d'autres dérivés que le sel barytique, la comparaison est pour nous extrêmement difficile, et je regarde comme trop hasardé, au moins dans les circonstances présentes, de déclarer les deux acides identiques, bien que la chose soit d'ailleurs très possible et même assez probable. En effet, l'oxydation de l'huile de ricin par l'acide nitrique donne naissance, d'après les nombreuses recherches faites sur ce sujet, à toute une série d'acides, et il paraît dépendre du degré de concentration de l'acide nitrique employé, de la température et de la durée de la réaction, que tels ou tels acides se forment en quantité plus considérable. Il se peut donc qu'on obtienne un mélange ayant le point d'ébullition indiqué (on n'a qu'à songer par exemple à l'acide butyro-acétique; la présence de l'acide caprorque a d'ailleurs été constatée par M. Tilley), et en tenant compte de cette circonstance, la ressemblance du sel de baryum de l'acide en question avec le sel de l'acide heptylique normal ne suffit pas pour conclure à l'identité des deux acides. Toutefois, comme dans l'oxydation de l'huile de ricin il paraît se former aussi de l'acide subérique et son homologue l'acide azoléinique, et qu'au moyen de ce dernier, en le distillant avec la baryte caustique, on a obtenu de l'heptane normal, je regarde comme assez probable que l'oxydation en question engendre des acides gras normaux (acide heptylique ou ses homologues).

L'identité de mon acide avec celui que M. Schorlemmer a dérivé de l'heptane normal ne saurait être affirmée avec pleine certitude, bien qu'elle soit très probable. La légère différence entre les points d'ébullition des deux acides peut tenir à la diversité des méthodes de détermination, et elle peut provenir aussi de ce que l'acide de M. Schorlemmer n'aurait pas été parfaitement pur; en effet, la circonstance qu'il contenait environ 0,5 p. c.

d'argent de trop, semble bien annoncer le mélange avec un acide moins riche en carbone, mélange qui peut aussi avoir déprimé légèrement le point d'ébullition.

Comme nous avons rendu extrêmement probable, M. Zincke et moi, que l'alcool hexylique qui m'a servi de point de départ pour la préparation de l'acide heptylique est l'alcool normal, et comme l'acide a été dérivé de l'alcool au moyen de réactions simples, je crois avoir le même droit de le regarder comme l'acide normal et de lui attribuer, par conséquent, la formule de structure: CH<sub>3</sub>—

$$CH_{2}-CH_{2}-CH_{3}-CH_{3}-CH_{3}-C$$

Pour lever tous les doutes relativement à l'identité de l'acide heptylique et de l'acide œnanthylique, j'aurais volontiers essayé de préparer moi-même ce dernier au moyen de l'huile de ricin; mais, pour le moment, je n'en ai pas l'occasion. Un échantillon provenant d'une bonne fabrique allemande distillait entre 221° et 238°; les dernières gouttes fournirent un sel d'argent qui contenait 44,4 p. c. d'argent; ce sel ayant été bouilli avec de l'eau, de manière à laisser un résidu non dissous, celui-ci donna 40,91 p. c. d'argent, tandis qu'on en trouva 45,08 dans le sel dissous, qui se déposa en légers flocons pendant le refroidissement de la liqueur. Ces nombres indiquent bien la présence d'un acide contenant une plus forte proportion de carbone; malheureusement, j'avais trop peu de matière pour pouvoir obtenir, soit par la distillation fractionnée de l'acide, soit par la cristallisation fractionnée du sel barytique, des quantités suffisantes pour l'étude comparative.

Avant de finir, qu'il me soit permis d'appeler l'attention sur une couple de faits remarquables.

Les points de fusion des nonylates de zinc et de cadmium corncident avec ceux des heptylates de zinc et de cadmium, de sorte que, pour ces sels, le point de fusion ne constitue pas un critère de la pureté. Lorsque je remarquai ce fait, je craignis d'abord d'être tombé dans quelque confusion, attendu que le nonylate et l'heptylate d'ammonium, qui m'avaient servi à préparer les sels, étaient contenus dans des flacons de la même grandeur; c'est pourquoi je sis l'analyse de tous les sels, analyse qui m'apprit, comme on a pu le voir par les chiffres rapportés ci-dessus, que les sels étaient suffisamment purs. Il ne serait pas impossible que le phénomène signalé fût d'une nature plus générale, car le point de fusion de l'octylate de zinc, déterminé antérieurement par M. Zincke, ne différait que de trois degrés de celui de l'heptylate de zinc, et cette différence s'évanouirait peut-être si l'on faisait usage du même thermomètre. Je me propose de préparer plus tard les combinaisons de l'acide caproïque avec les deux métaux en question, et de déterminer leurs points de fusion à l'aide du mème instrument qui m'a servi pour les précédentes.

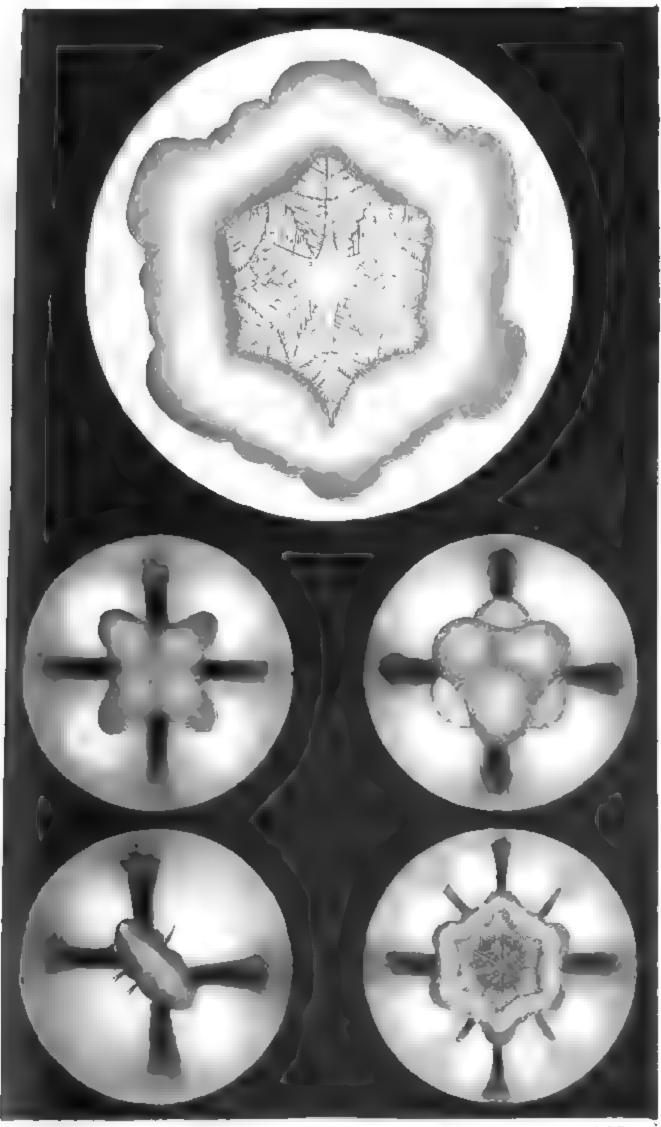
Le second fait dont j'ai à parler ressort de la comparaison des poids spécifiques des acides gras normaux à une même température, de 17° C par exemple, comparaison qui d'ailleurs ne peut se faire que par approximation, attendu que les poids spécifiques ont été trouvés à des températures différentes, par des observateurs différents et peut-être aussi d'une manière différente, et que les coefficients de dilatation de ces acides sont inconnus. Quelques-uns de ces poids spécifiques ont été déterminés à environ 17° C, d'autres à deux températures, par exemple à 0° et à 20°; de ces derniers il résulte, avec une certaine probabilité, que, même en supposant connus les éléments nécessaires pour la réduction des nombres à une même température, cette réduction, pour des écarts d'un petit nombre-de degrés, n'influerait que sur la troisième décimale, les deux premières ne subissant aucune modification. Or si l'on compare les nombres qui représentent les poids

spécifiques des acides gras normaux, en se bornant à ces deux décimales, on reconnaît que, depuis l'acide butyrique jusqu'à l'acide nonylique, le poids spécifique diminue chaque fois d'une unité de la seconde décimale, tandis que la différence est de quatre de ces unités entre l'acide butyrique et l'acide propionique, de six entre l'acide propionique et l'acide acétique, et encore plus grande entre l'acide acétique et l'acide formique. Le tableau suivant montre cette progression:

NOMS.	Poids spéc.	Températures.	Observateurs.	Nombr. probabl. à 17
Acide nonylique.	0,9065	17°,5	Franchim. et Zincke	0,90
octylique.	0.9139	200	Zincke	0,91
" heptylique	0.9212	240	Franchimont	0,92
" caproïque.	0,9294	20°	Lieben et Rossi	0,93
" valérianique	0,9415	20°	 	0,94
" butyrique.	0,9580	140	Linnemann	0,95
" propionique	0,9961	19°	"	0,99
" acétique	1,0531	17°	Oudemans	. 1,05
" formique.	(1,2353)	?	?	?

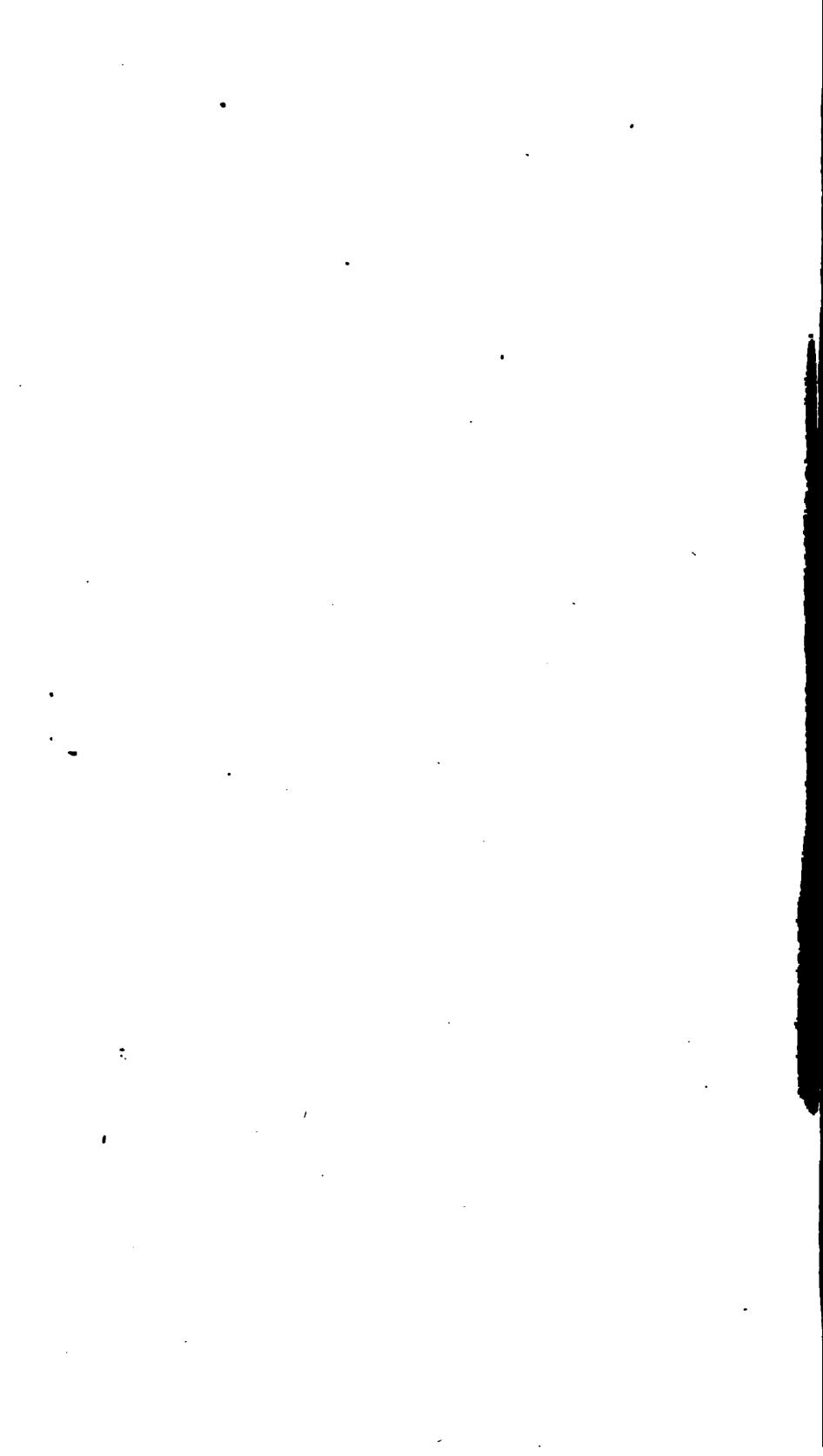
Je suis loin d'affirmer que le décroissement des poids spécifiques se fasse d'une manière tout à fait régulière. Lorsqu'une fois on possédera les données nécessaires pour la réduction des nombres, ou lorsque quelqu'un aura pris la peine de préparer ces acides bien purs et en quantité suffisante, et de déterminer leurs densités avec les mêmes appareils et à la même température, il est très possible qu'on verra la troisième décimale et les suivantes croître ou décroître sans régularité aucune; mais cela ne change rien à ce fait remarquable, que là où, d'après la théorie accréditée, les isoméries cessent, les poids spécifiques présentent tout à coup un accroissement plus considérable. Existe-t-il un rapport entre ce phénomène et la constitution des acides, et de quelle nature ce rapport peut-il être? Sur ces questions il n'y a, pour le moment, absolument rien à dire.

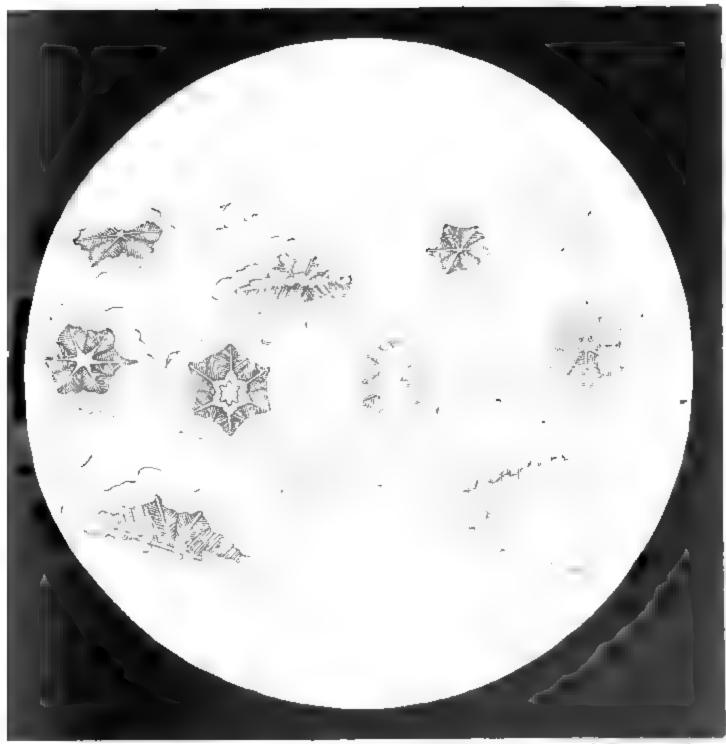
LEYDE, Octobre 1872.



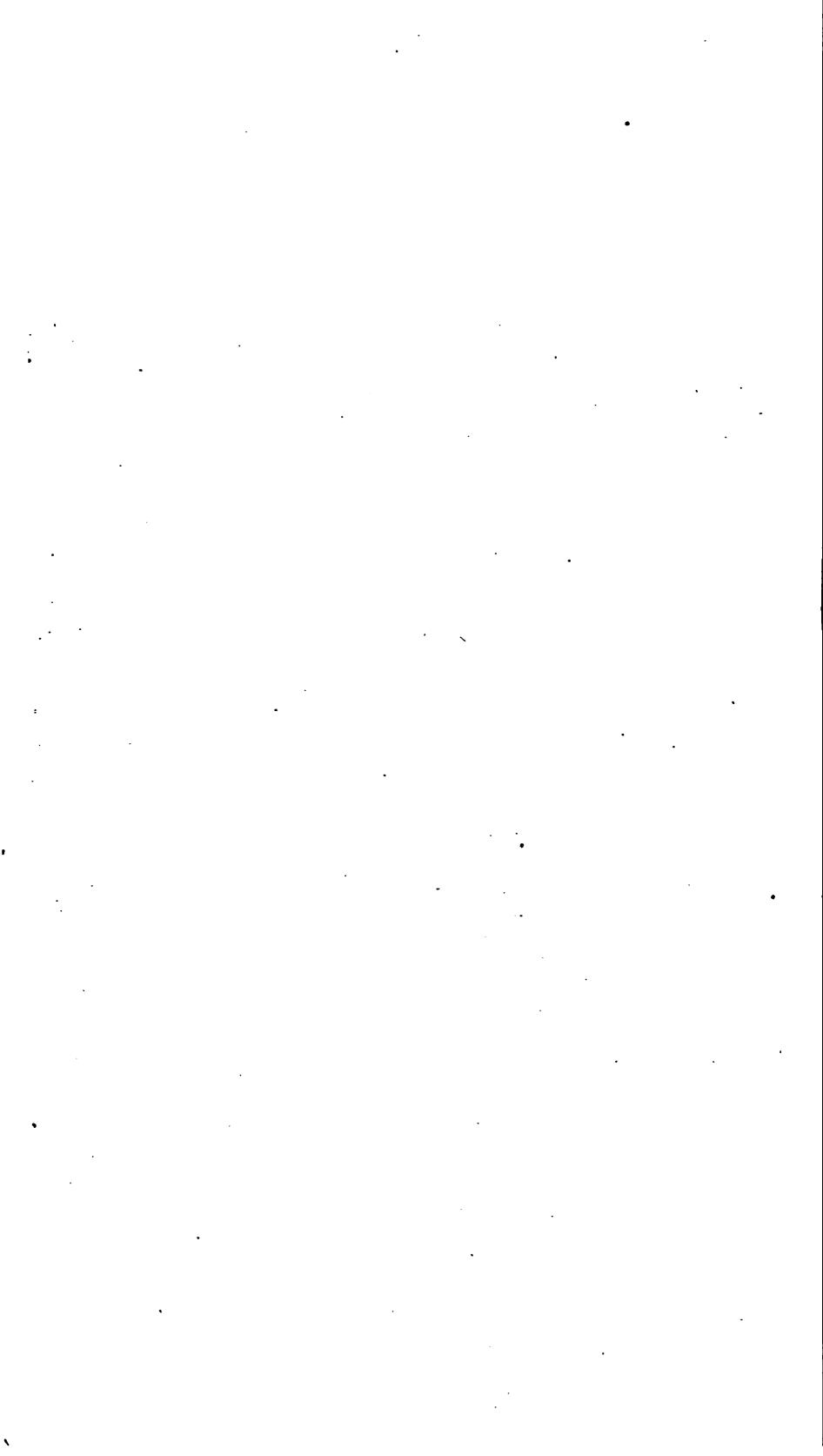
A J Wendel del

Lith v Erorck & Burgor





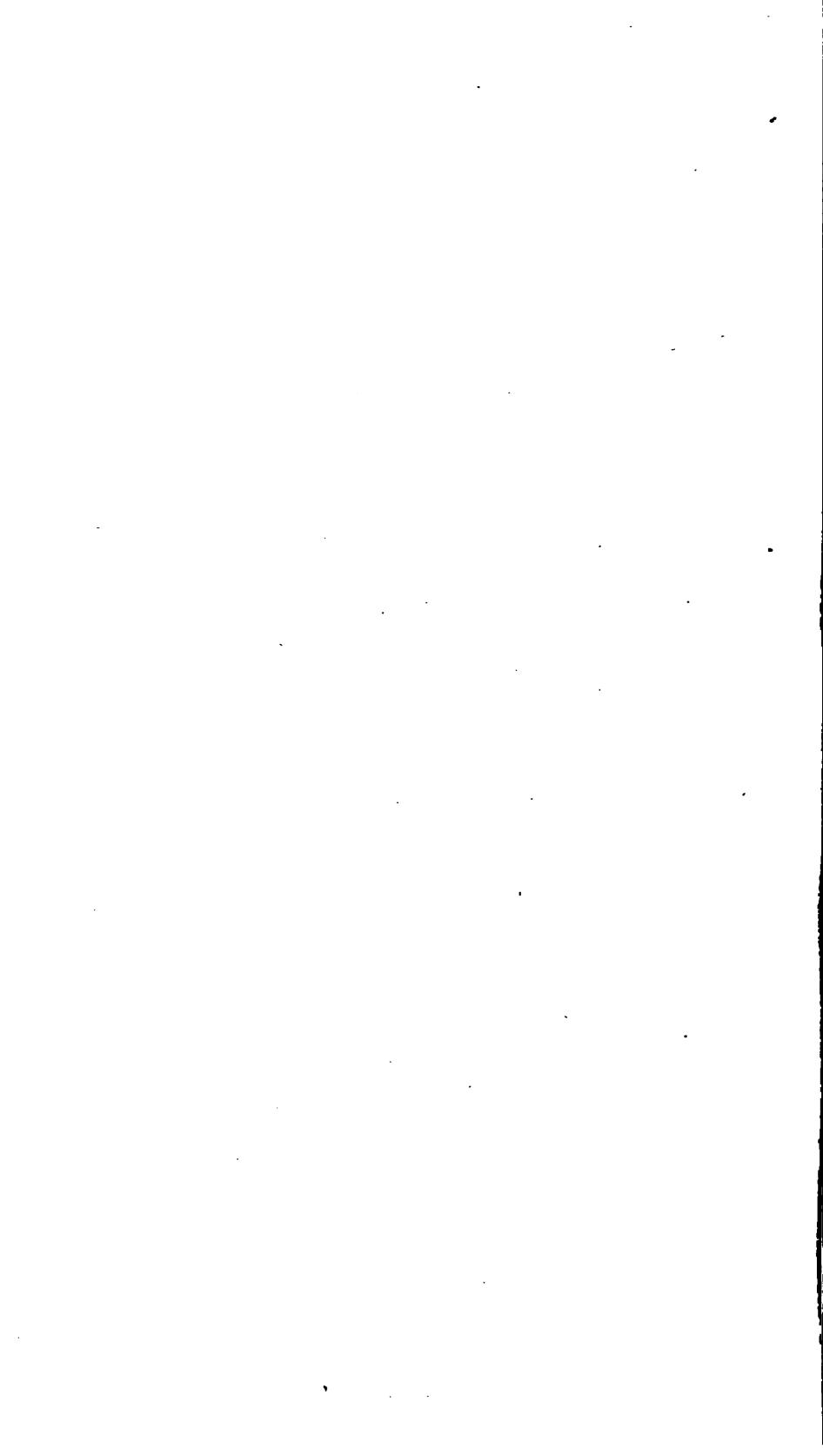
Liter Emerk & Binger

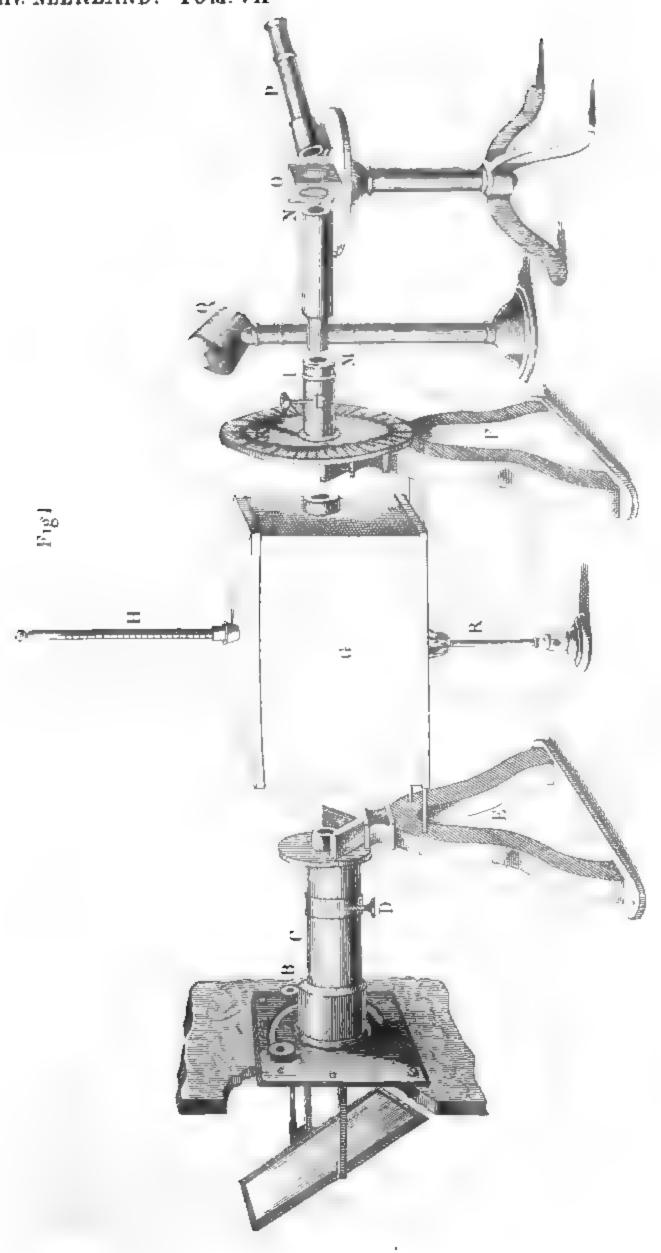




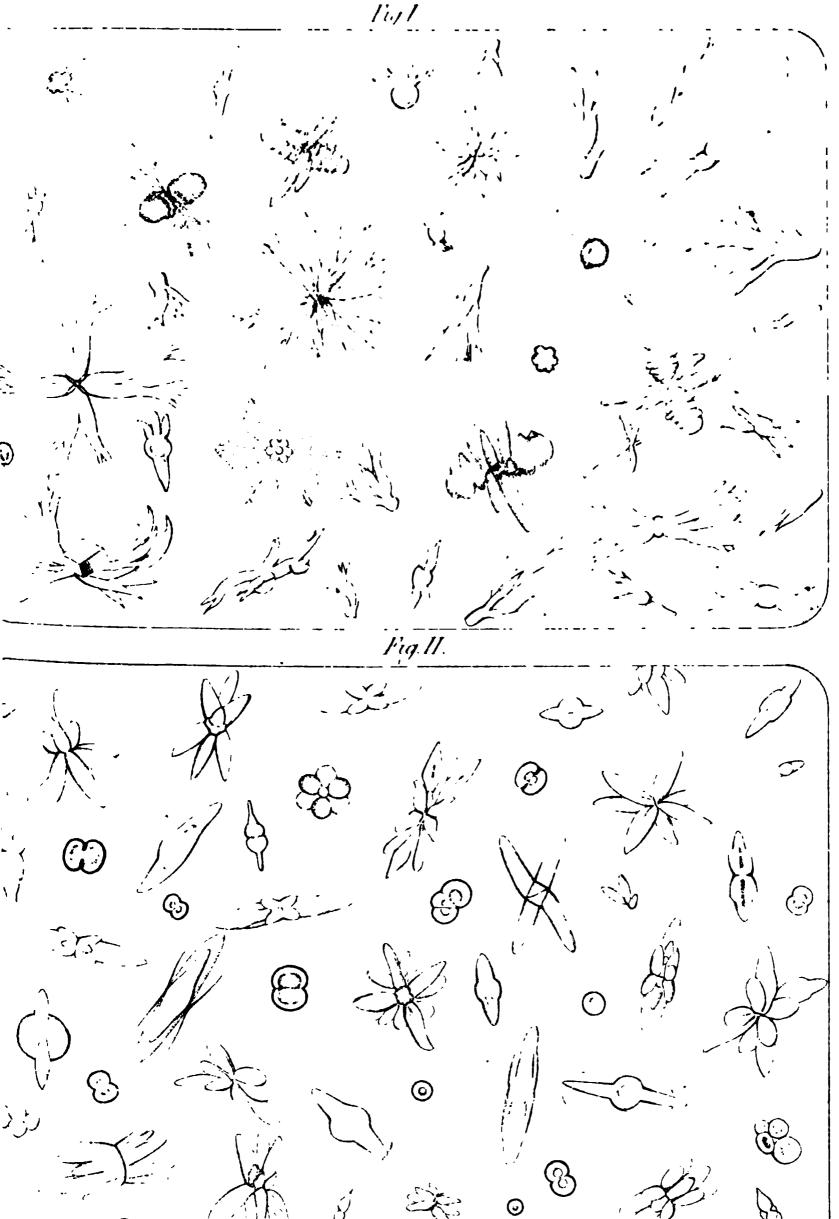
A J Wendel asi

Lithy Emple 8 Big

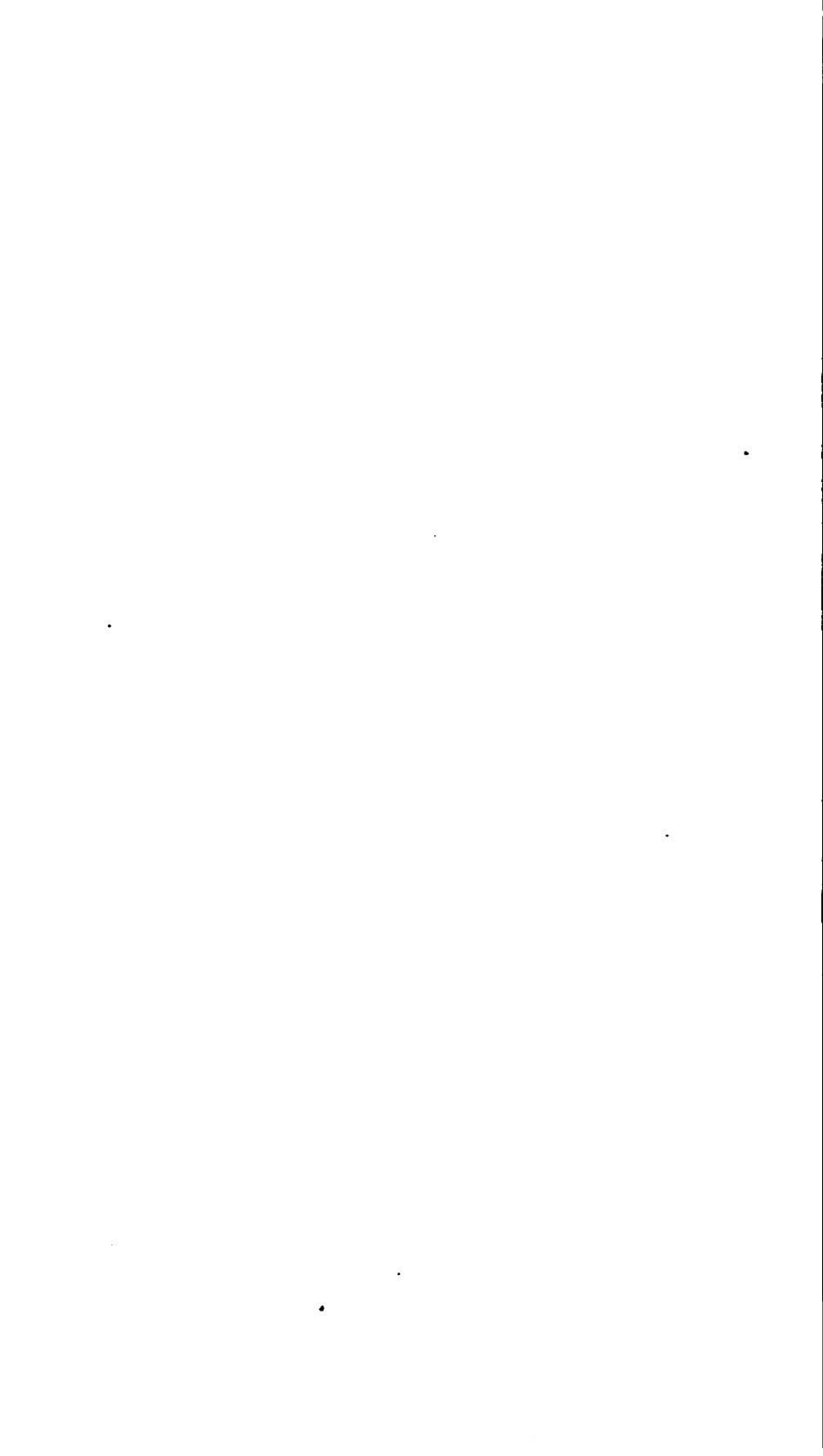




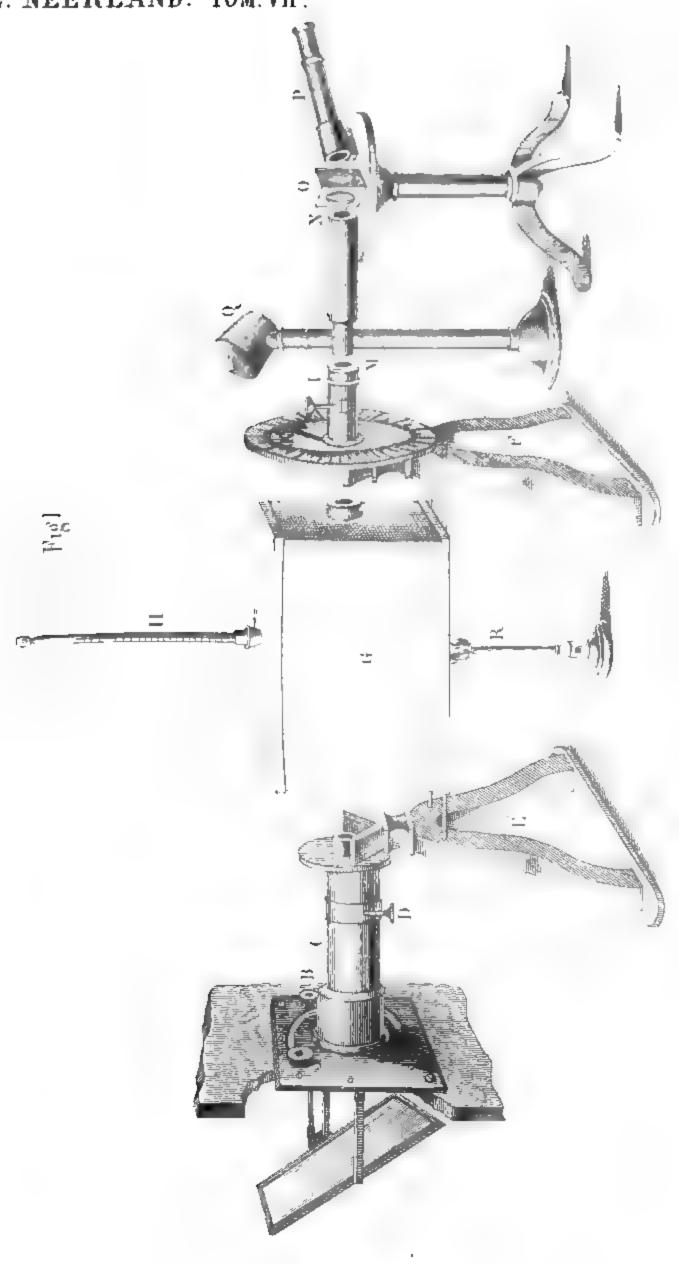
		•
•		•
	•	-

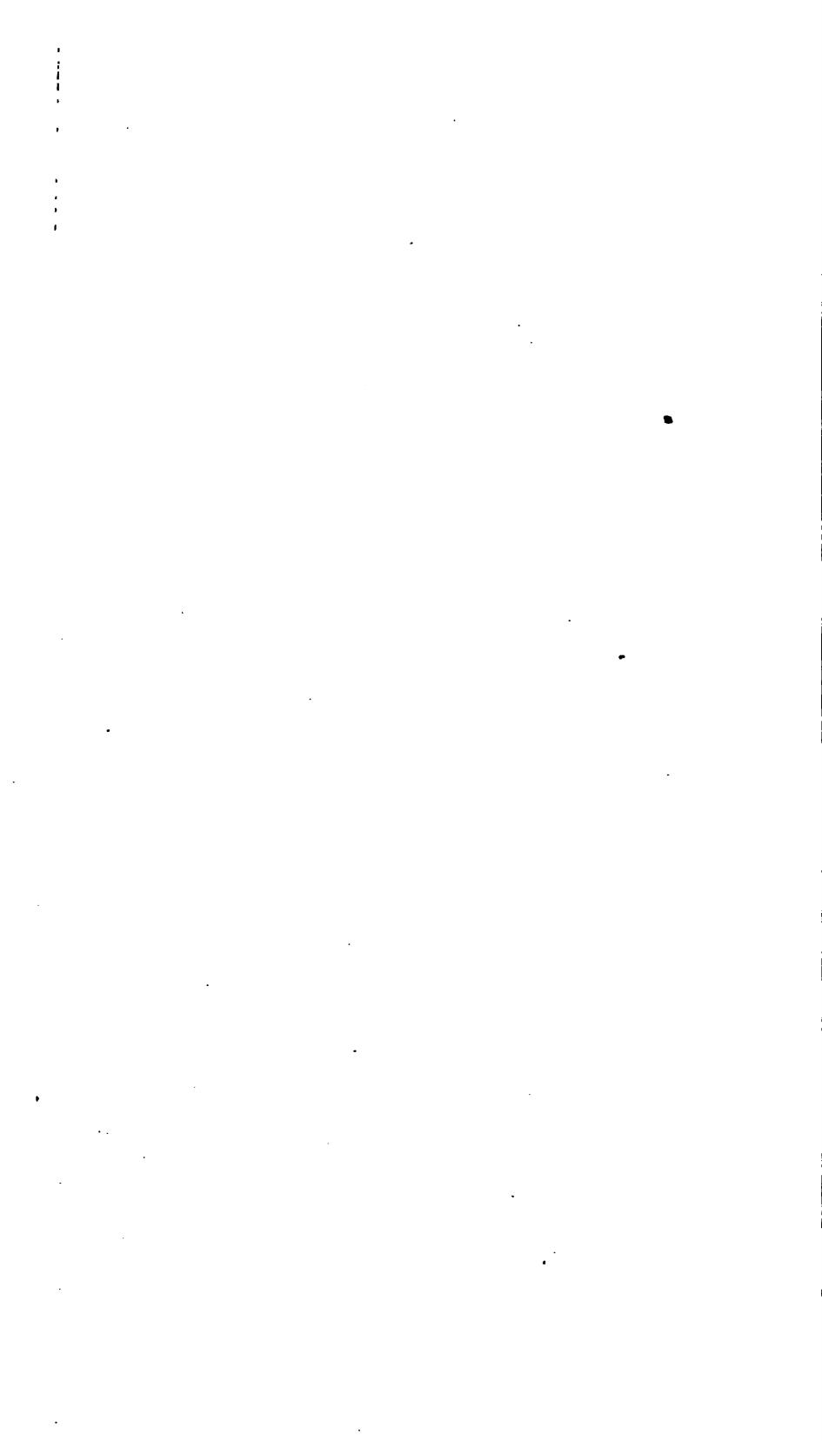


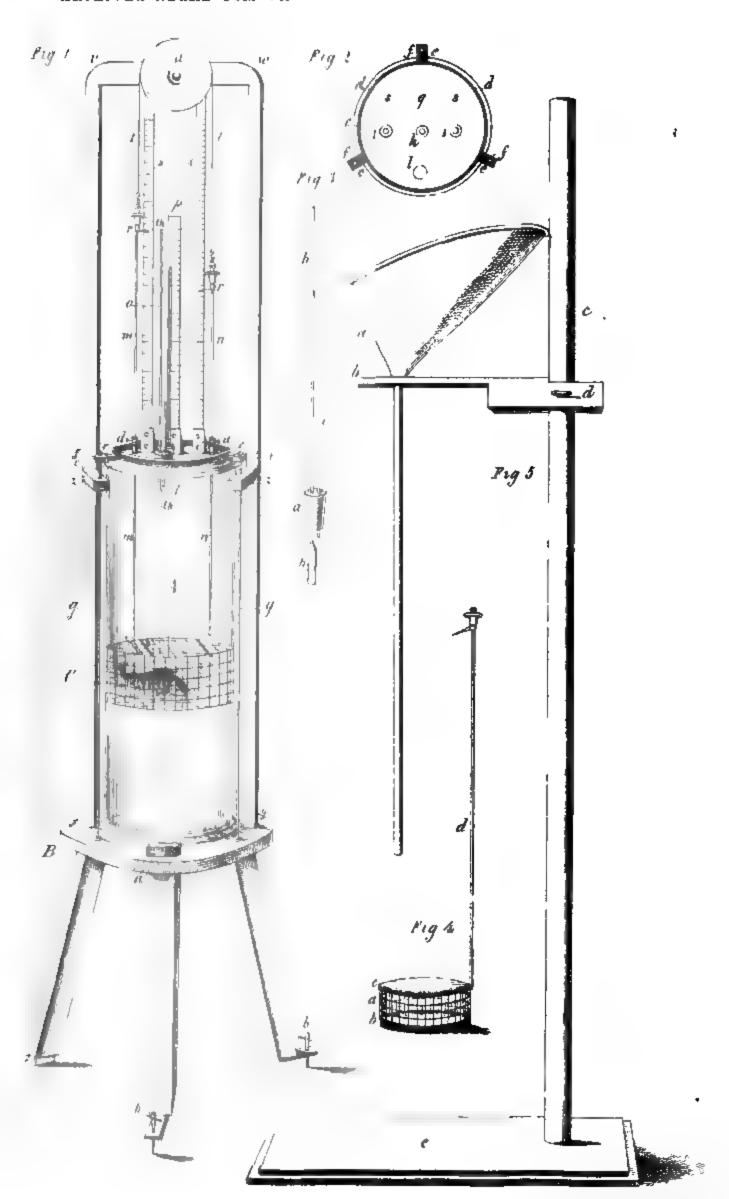
Lith.Emrik&Binger.



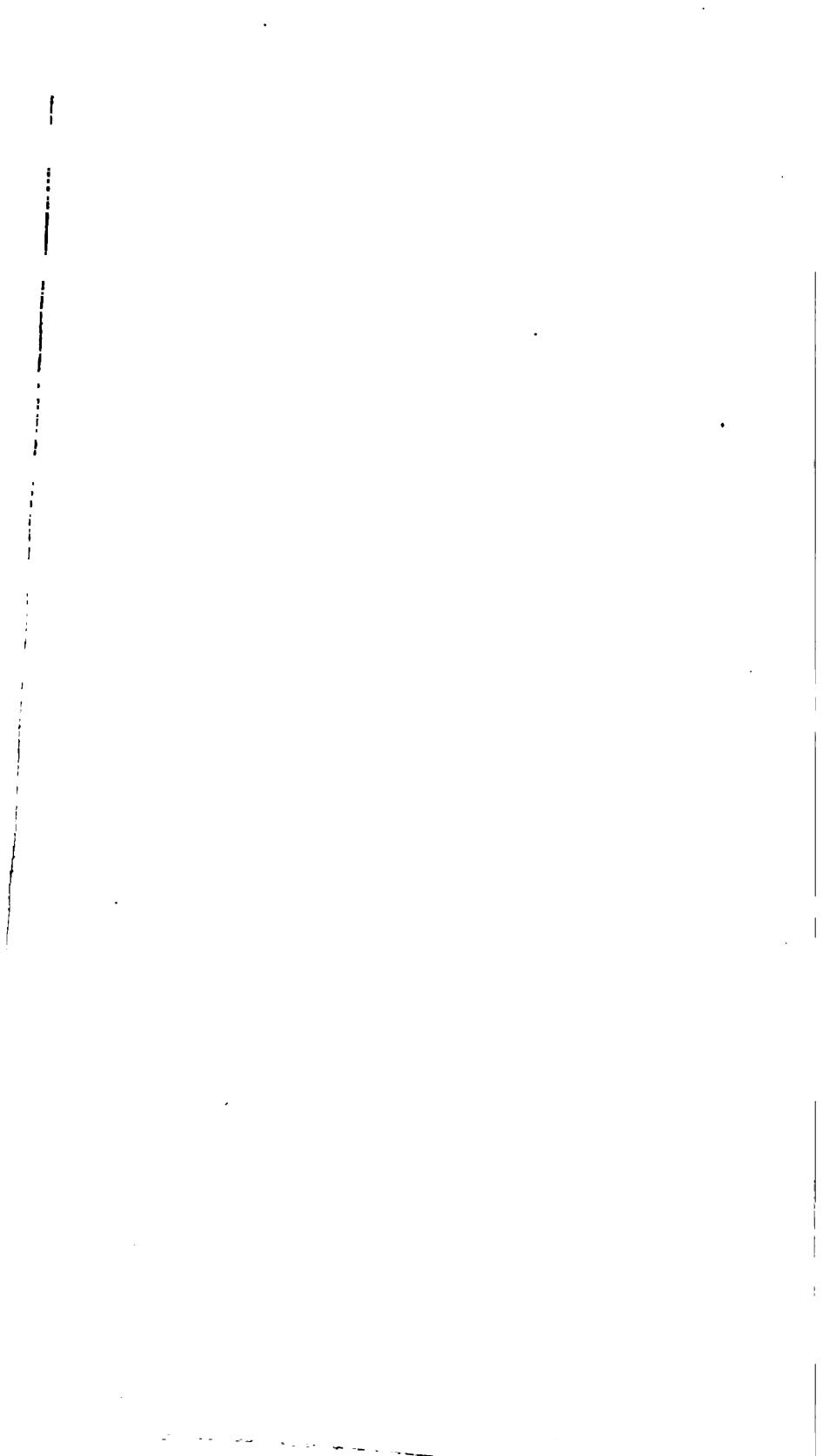
## CHIV. NEERLAND. TOM. VII.

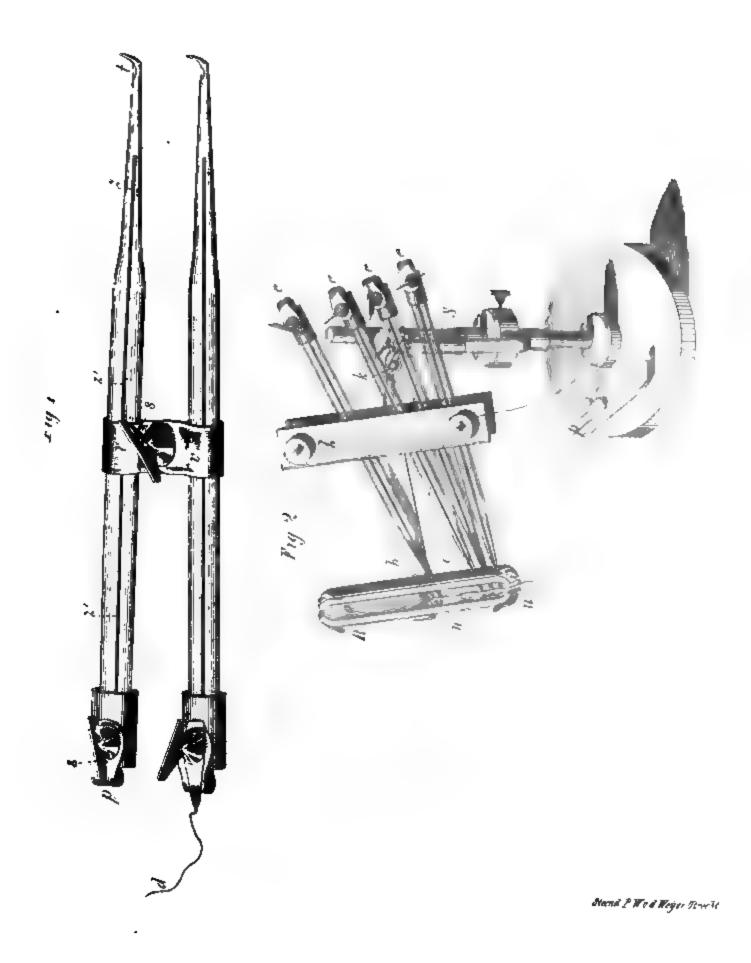






Steend I Wy a Wones 15





	•			
			·	
		,		
•				
	.•			•
				•

Fig.I.

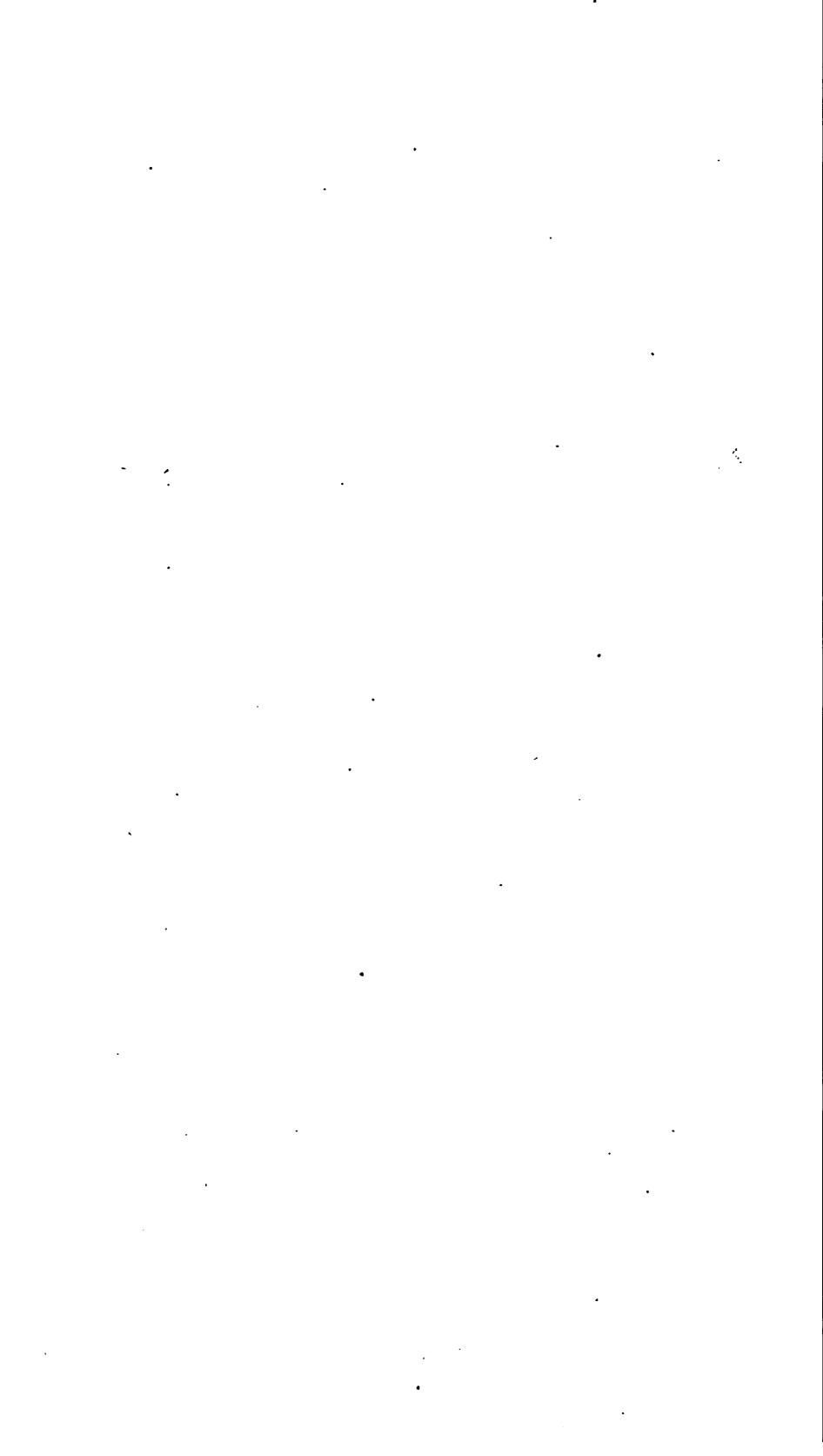


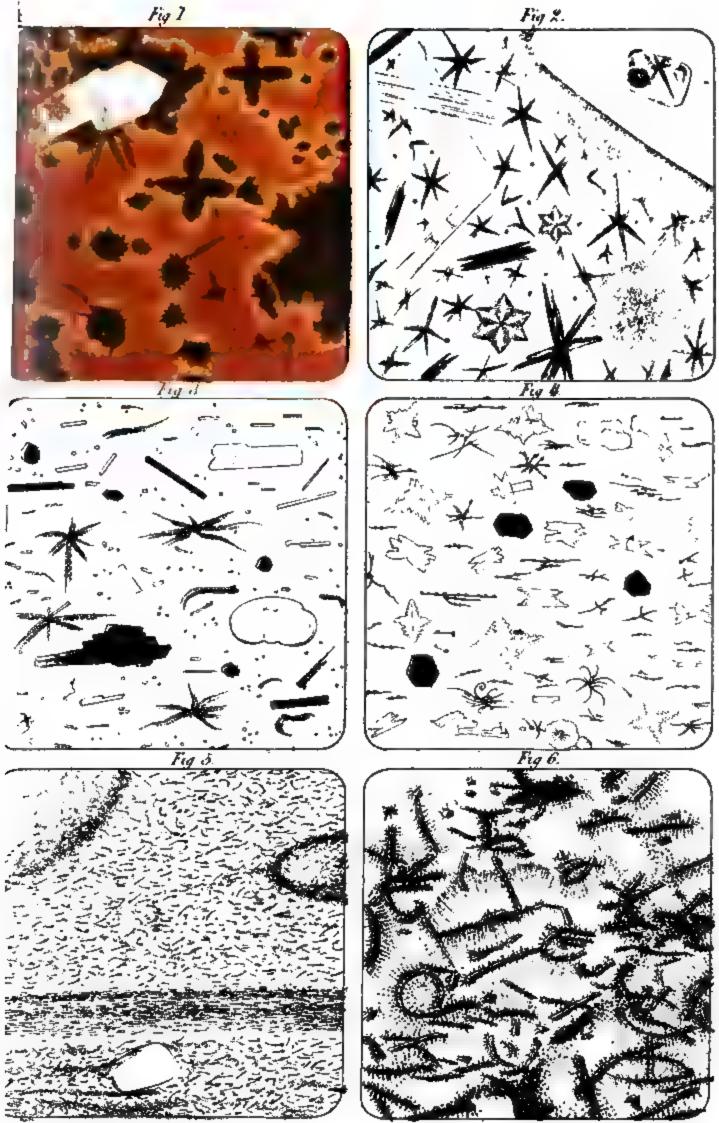
Fra S



Wendel del

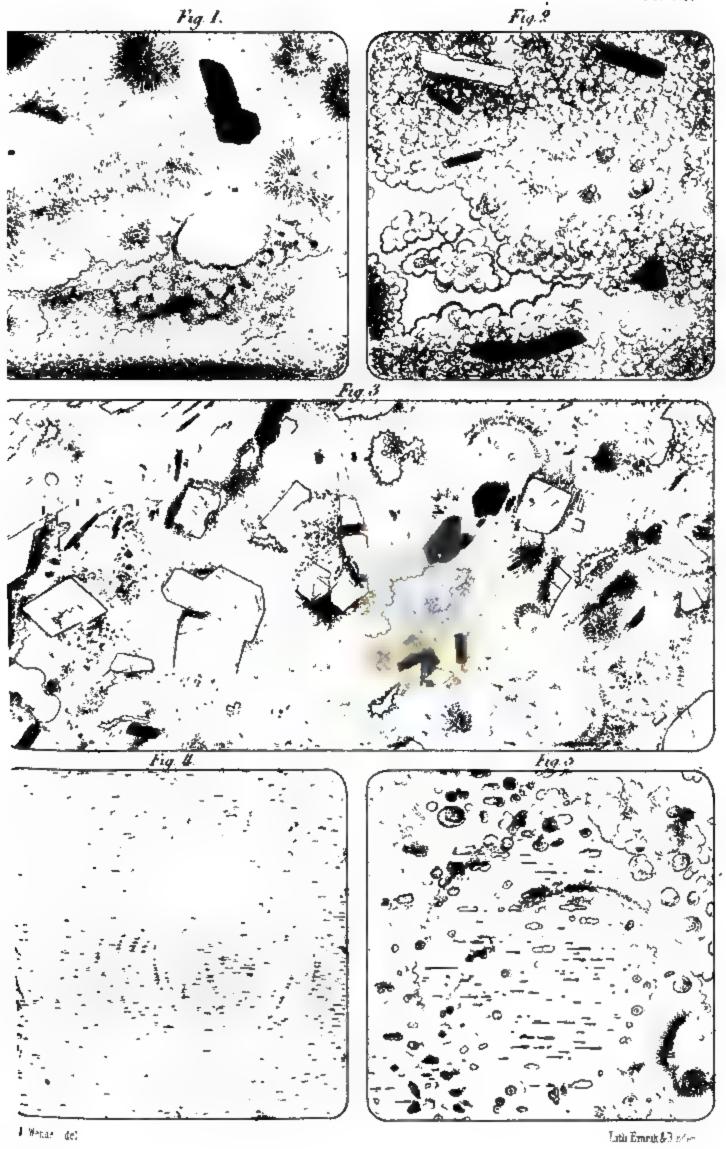
Little Brownk & Birger

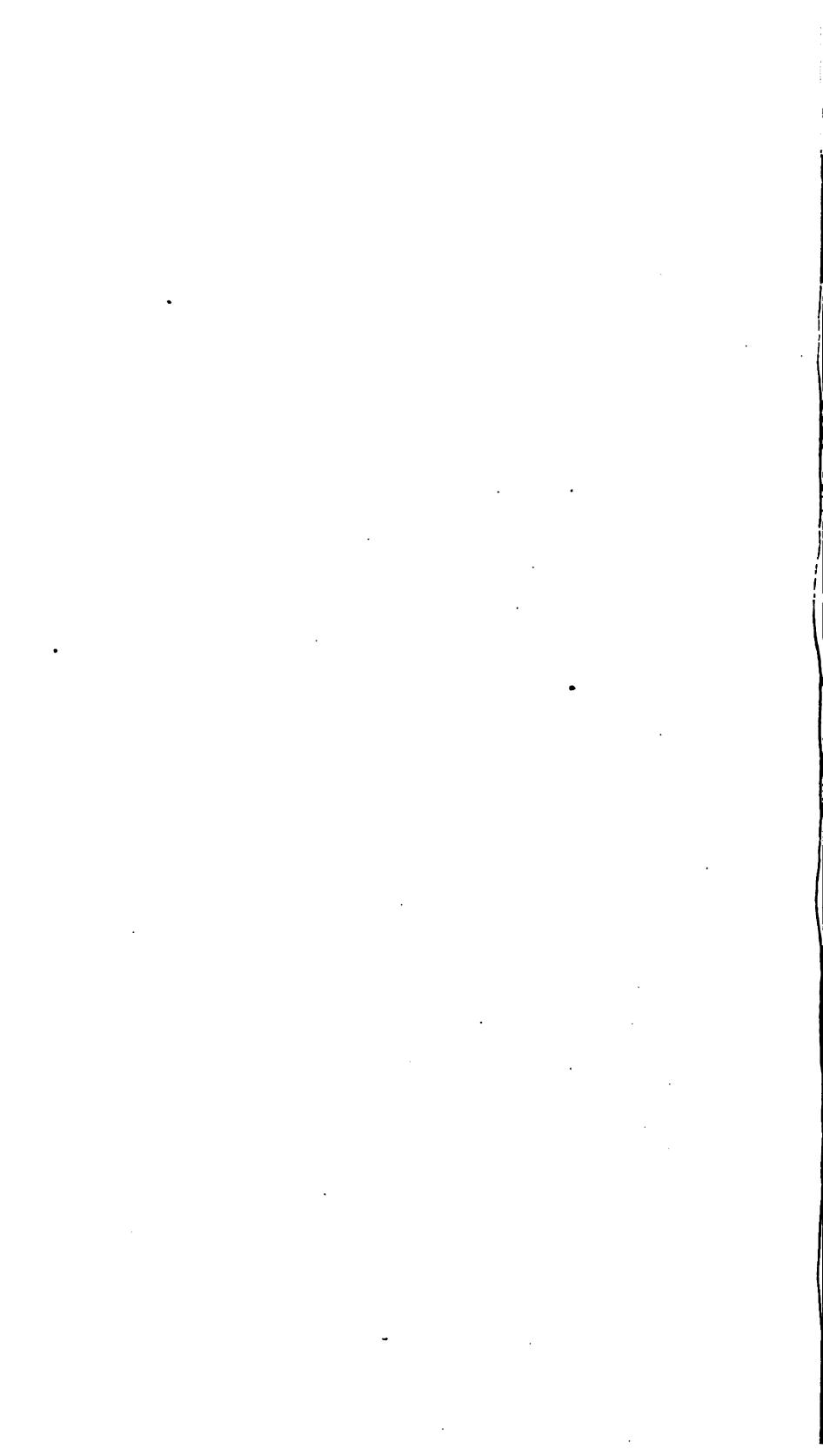


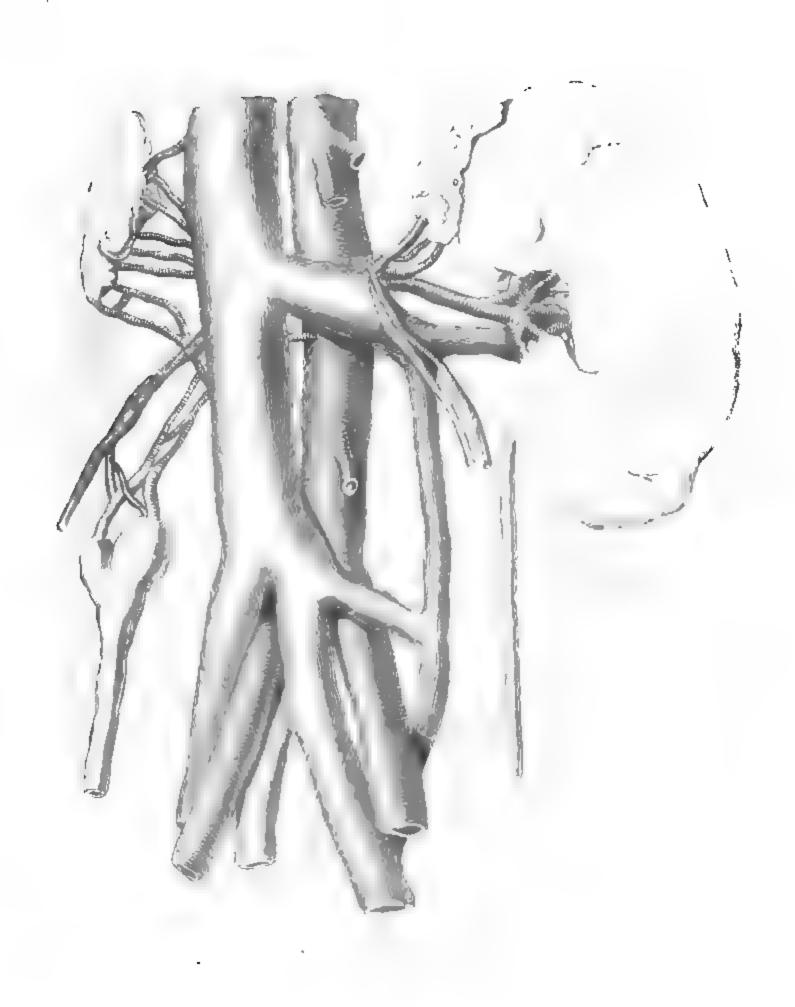


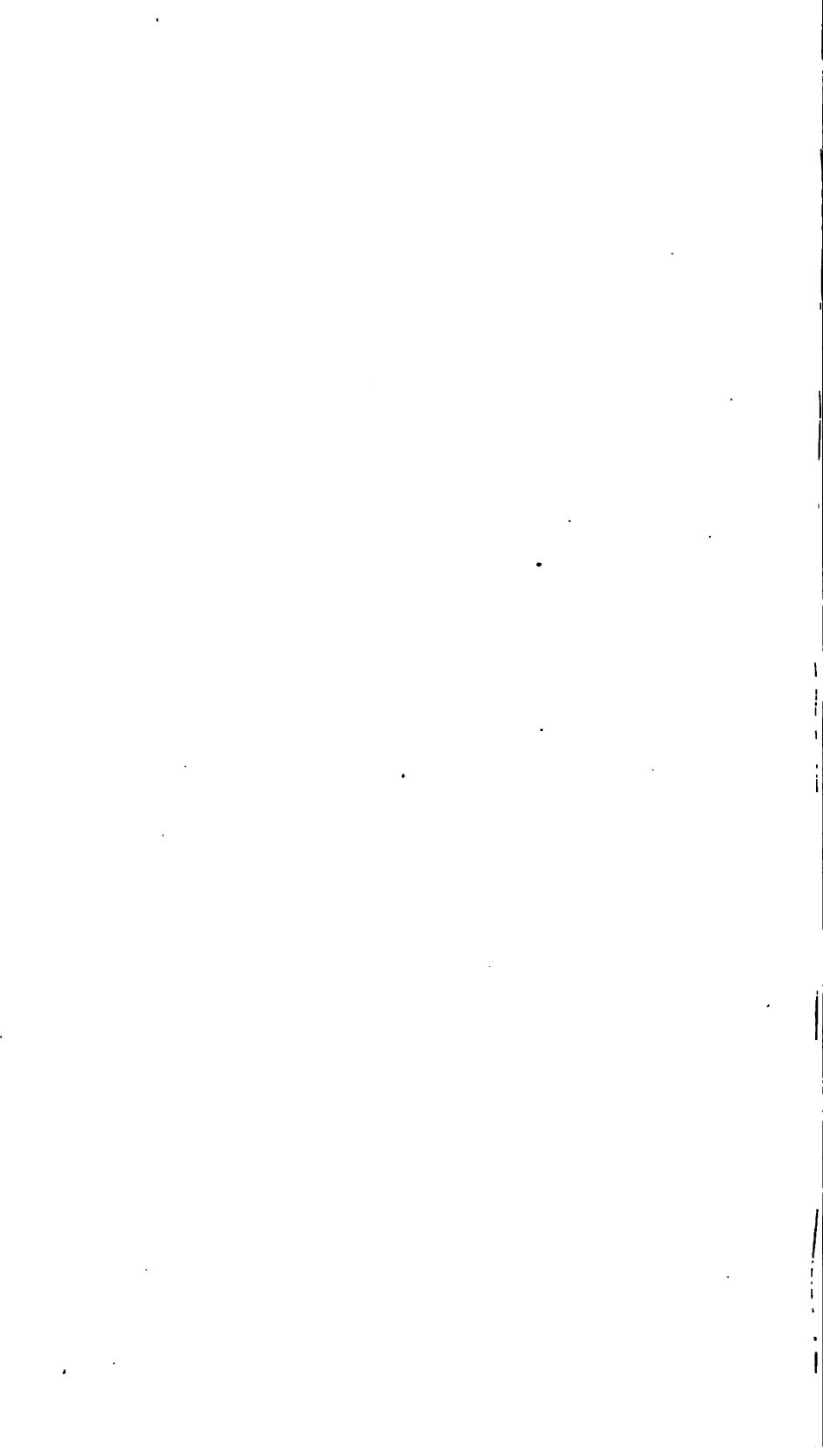
J Wines ad

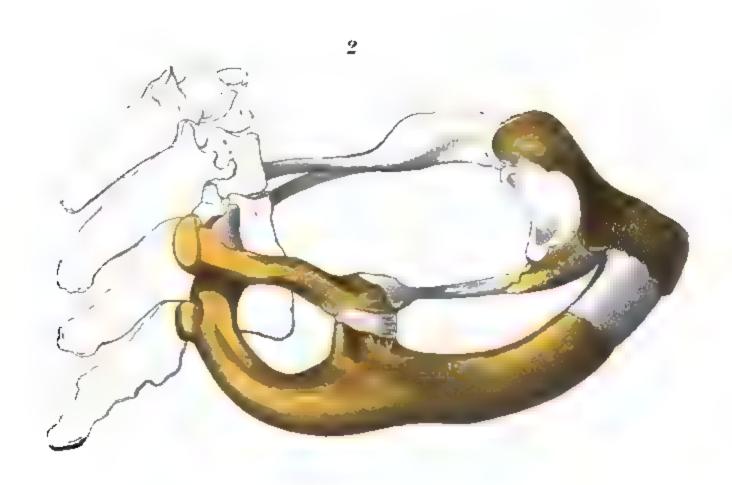
				•
			•	
•				
	•		•	•
				t
				•
		· •		

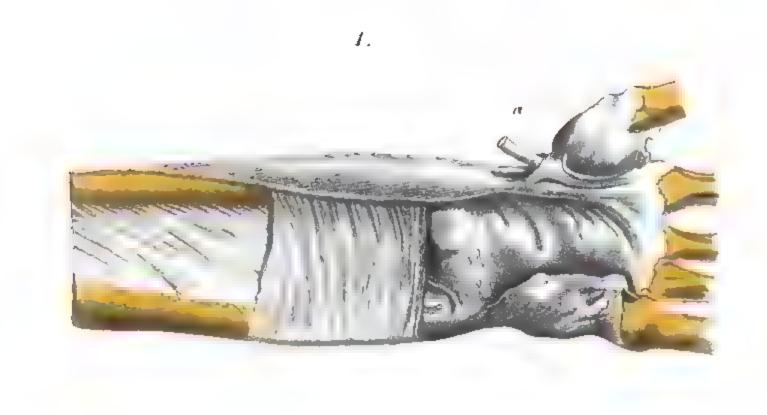












Dy Twee of S

• • • . • • . . 

	•						
		•					
			-				
		٠					
						-	
		·					
•							
					•		
	,			•			
			,				



	•		
·			
		•	
		•	•
		•	





